

Traité d'Argentopotentiométrie

**Théorie et pratique du dosage
des halogénures**

TOME II

Etude Expérimentale

THÈSE

du Doctorat de l'Université de Lyon, section de Pharmacie

Présentée et soutenue publiquement
devant la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon
Le 13 Décembre 1965

par

Robert AIGLIN
PHARMACIEN

Né le 27 Décembre 1924
à Grasse (Alpes-Maritimes) France

Traité d'Argentopotentiométrie

**Théorie et pratique du dosage
des halogénures**

TOME II

Etude Expérimentale

THÈSE

du Doctorat de l'Université de Lyon, section de Pharmacie

Présentée et soutenue publiquement
devant la Faculté Mixte de Médecine et de Pharmacie de Lyon
Le 13 Décembre 1965

par

AIGLIN Robert
PHARMACIEN

Né le 27 Décembre 1924
à Grasse (Alpes-Maritimes) France



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553428_0008

VII°) C O U R B E S E X P E R I M E N T A L E S

UN SEUL HALOGENURE

Les premiers dosages ont été effectués sur des chlorures, lorsqu'une technique satisfaisante a pu être établie, des dosages ont été entrepris sur des bromures, puis après une nouvelle mise au point de la technique sur les bromures, les dosages sur les iodures ont été réalisés.

Cet ordre, des chlorures aux bromures, puis aux iodures, est l'ordre des solubilités décroissantes en halogénures d'argent, l'insolubilité amplifiant des phénomènes non enregistrables de façon significative sur un halogénure plus soluble.

Les observations faites sur l'halogénure le moins soluble, c'est-à-dire l'iodure d'argent sont donc généralisables aux dosages des bromures et des chlorures.

Finalement une méthode simple, précise et fidèle est proposée à l'analyste qui envisage d'effectuer des dosages argentopotentiométriques dans un laboratoire disposant d'un équipement normal.

D'autres méthodes ont pu être proposées, mais cette thèse n'avait pas pour but de comparer entre elles les différentes techniques personnelles qui peuvent être trouvées dans la littérature scientifique, par les différents auteurs qui ont étudié les dosages argentopotentiométriques.

D O S A G E E X P E R I M E N T A L

D E S

C H L O R U R E S

=====

Cette étude expérimentale peut-être divisée en trois parties :

A) Etude d'un dosage type.

B) Etude des facteurs de la précipitation pour des conditions habituelles de titrage.

C) Généralisation progressive vers les hautes dilutions et les microvolumes, en particulier par l'utilisation de solvant organique.

A) Le premier dosage étudié, est le dosage 47, qui a été pris comme dosage type ; les détails de la technique qui seront donnés dans ce dosage, ne seront plus répétés par la suite, afin de réduire au maximum la description des différents dosages qui suivront.

B) Ces dosages permettront de préciser les facteurs de la précipitation : influence de la force ionique, du pH, et de l'ordre de mélange des réactifs ; doit-on effectuer le dosage Cl^- par Ag^+ , ou Ag^+ par Cl^- ?

C) Les dosages suivants, seront effectués à de très faibles concentrations ; on recherchera si on peut opérer en solution pure ou si l'on doit additionner le solvant de sels neutres (NO_3K) ou d'un acide fort (SO_4H_2).

La technique sera alors transposée aux dosages effectués sur de petits volumes de l'ordre de 0,1 cm³.

Enfin, l'intérêt de l'utilisation des solvants organiques sera démontré par des dosages effectués dans de l'éthanol ou de l'acétone.

A) ETUDE D'UN DOSAGE TYPE : DOSAGE 47

Etant donné que le montage potentiométrique et que la technique de dosage ont déjà été décrits, l'étude du dosage 47 comportera seulement deux parties : la première qui sera l'établissement de la fiche technique du dosage, la deuxième celle de l'étude graphique.

1) La fiche technique du dosage a pour but de centraliser toutes les conditions expérimentales, les différentes manipulations effectuées, ainsi que les observations qui ont été faites plus particulièrement sur l'évolution du précipité et du potentiel d'électrode ; on y portera également les résultats des calculs nécessaires à l'établissement des différentes courbes, courbes de la dérivée..., et les résultats du calcul d'erreur, qui permettront d'établir les valeurs limites en chaque point des courbes de précipitation et des courbes qui en sont déduites (courbe de la dérivée, de l'inverse de la dérivée...).

2) L'étude graphique consiste à tracer à partir des chiffres correspondants, relevés dans la fiche technique du dosage, les différentes courbes : courbes de précipitation, courbes de la dérivée, et de l'inverse de la dérivée, courbes de début de précipitation.

3) Enfin, en rapprochant les indications de la fiche technique et de l'étude graphique, on comparera entre eux les résultats obtenus selon les différentes techniques utilisées : ceci permettra d'aboutir à des conclusions quantitatives et qualitatives sur le dosage effectué.

I*) ETABLISSEMENT DE LA FICHE TECHNIQUE DU DOSAGE 47.

La fiche technique ci-après indique d'abord le but du dosage 47.

Elle précise ensuite la valeur des prises d'essai, exprimées en grammes, d'ions halogénures, et de molécules d'halogénures alcalins qui sont en réalité manipulées ; l'équivalence en ions-grammes est également donnée.

Elle mentionne le volume initial de la solution en titrage et son volume au point équivalent ; elle indique la concentration initiale de l'ion X^- en grammes par centimètre-cube et par litre, ainsi que les valeurs correspondantes en ion-gramme ; elle comporte des renseignements sur la nature de la concentration des ions étrangers au dosage, sur la force ionique, sur la température, le pH.

Puis un tableau est établi qui mentionne les renseignements suivants :

1°) Les valeurs des incréments successifs de réactifs précipitants qui ont été ajoutés.

2°) La quantité totale du réactif précipitant correspondant

3°) Le potentiel d'électrode relevé après chaque addition d'incrément du réactif précipitant, alors que les potentiels se sont stabilisés, selon des normes initialement prévues.

4°) La variation ΔE , du potentiel d'électrode, après chaque nouvelle addition de réactif précipitant.

5°) Les valeurs correspondantes de la dérivée, calculées à partir de ΔE , que l'on rapporte à la valeur de l'incrément de réactif mis en jeu ; le résultat peut-être porté à une puissance de 10 près qui sera mentionnée.

6°) Les valeurs de l'inverse de la dérivée, qui peuvent être portées à une puissance de 10 près, cela afin de faciliter l'établissement du graphique. Le facteur à une puissance de 10 près, sera mentionné.

7°) On mentionne l'erreur relative en % sur ΔE . Les potentiels furent mesurés à 0,1 mv près.

8°) On indique les valeurs limites de l'inverse de la dérivée.

9°) On notera les valeurs de la température ; lorsque les potentiels sont relevés.

10°) On peut utilement indiquer le minutage du dosage.

11°) Enfin, dans une colonne "observations" on portera toutes les observations faites au cours du dosage, à propos de la stabilité des potentiels, de l'évolution du précipité, plus particulièrement l'instant auquel le précipité apparaît ou se met à flocculer ; on mentionnera également dans la colonne des observations, tous les faits accidentels qui se seront produits en cours de titrage.

12°) Il est parfois utile de mentionner dans d'autres colonnes les durées d'agitation et du repos, que l'on placera près de la colonne minutage, au cas où ces durées varieraient au cours du dosage.

Ci-dessous la fiche technique du dosage 47.

FICHE TECHNIQUE DU DOSAGE 47

BUT DU DOSAGE : Dosage de l'ion Cl^- , en faible force ionique et pH neutre, mais avec une concentration élevée comprise entre $10^{-3}N$ et $10^{-2}N$.

PRISE D'ESSAI : en milligrammes = 3,546 mg Cl⁻
ou
7,455 mg ClK
ou
en ion~~s~~-grammes = (1,000±0,0015)10⁻⁴ ion-gramme Cl⁻

SOLVANT : H₂O

VOLUME INITIAL : 14 cm³

VOLUME AU POINT EQUIVALENT : 15 cm³

CONCENTRATION INITIALE : (ramenée au volume au point équivalent 15 cm³)
milligramme par cm³ : 0,236 .. gramme par litre : 0,236
ion-gramme par cm³ : 0,66.10⁻⁶ . ion-gramme par litre : 6,66.10⁻³N
normalité : 6,66.10⁻³N

IONS ETRANGERS : K⁺ à la concentration 6,66.10⁻³ ion-gramme par litre

FORCE IONIQUE : 0,0066

TEMPERATURE : 22 °4C

pH : 6

OBSERVATIONS : sur la précision de la prise d'essai.
La prise d'essai a été déterminée par pipetage avec une pipette de 1,000 cm³, d'une solution KCl M/10 ; la solution étant estimée exacte à 1/1.000, la prise d'essai est donc estimée comme étant au moins exacte à 1,5/1.000 près.

TABLEAU ANALYTIQUE.

incréments	quantité de Ag ⁺ ajoutés	Potentiel	variation de potentiel	dérivée	inverse de la dérivée	erreur sur la variation de potentiel	valeurs limites de 1/y'	température	Observations
Vca3	Ag ⁺ 10 ⁻⁴ N	E _{liv}	ΔE _{exp}	y' . 10 ⁻⁴ (1/y')	1/6	Δ(ΔE) %	Δ/y' (	T°	
0	0	+118,3						22 °4	
0,100.10 ⁻¹	0,1000	+120,3	2,0	0,020	5000	21%	6050-3950	"	E stable
0,1000.10 ⁻¹	0,2000	+123,3	3,0	0,030	3330	15%	2880-3780	"	E stable
0,1000.10 ⁻¹	0,3000	+126,6	3,3	0,033	3000	13%	2610-3390	"	E stable
0,1000.10 ⁻¹	0,4000	+130,7	4,1	0,041	2440	11%	2172-2708	"	E stable
0,1000.10 ⁻¹	0,5000	+135,5	4,8	0,048	2080	10%	1872-2288	"	E stable

Vcc	Ag+ 10 ⁻⁴ N	E _{liv}	ΔE _{liv}	y'10 ⁻⁴	(1/y') 10 ⁵	Δ(ΔE) %	<1/y'>	T°	
0,1000.10 ⁻¹	0,6000	+141,3	5,1	0,051	1785	8%	1587-1863	22,4	
0,1000.10 ⁻¹	0,7000	+148,9	7,6	0,076	1340	7%	1246-1434	"	
0,1000.10 ⁻¹	0,8000	+159,4	10,5	0,105	952	5%	904-1000	"	
0,1000.10 ⁻¹	0,9000	+178,3	18,9	0,189	528	3%	502-544	"	
0,0200.10 ⁻¹	0,9200	+184,3	6,0	0,300	333	8%	306-360	"	
0,0200.10 ⁻¹	0,9400	+192,3	8,0	0,400	250	6%	235-265	"	
0,0200.10 ⁻¹	0,9600	+202,8	10,5	0,525	191	5%	181-201	"	
0,0100.10 ⁻¹	0,9700	+210,4	7,6	0,760	132	7%	123-141	"	
0,0100.10 ⁻¹	0,9800	+221,5	11,1	1,11	90	5%	85-95	"	
0,0050.10 ⁻¹	0,9850	+228,5	7,0	1,40	71	7%	66,4-76,4	"	
0,0050.10 ⁻¹	0,9900	+238,8	10,3	2,06	51,5	5%	48,5-54,5	"	
0,0020.10 ⁻¹	0,9920	+244,1	5,3	2,95	37,8	9%	33,9-41,9	"	
0,0020.10 ⁻¹	0,9940	+250,5	6,4	3,2	31,2	8%	28,7-33,2	"	
0,0020.10 ⁻¹	0,9960	+258,7	8,2	4,1	24,4	6%	23,0-25,8	"	
0,0020.10 ⁻¹	0,9980	+268,6	9,9	4,95	20,2	5%	19,2-21,2	"	
0,0020.10 ⁻¹	1,0000	+279,1	10,5	5,25	18,9	5%	17,9-19,9	"	flocula-
0,0020.10 ⁻¹	1,0020	+289,6	10,5	5,25	18,9	5%	17,9-18,9	"	tion
0,0020.10 ⁻¹	1,0040	+299,0	9,4	4,7	21,3	6%	20-22,6	"	brutale
0,0020.10 ⁻¹	1,0060	+306,2	7,1	3,55	28,2	7%	26,2-30,2	"	
0,0020.10 ⁻¹	1,0080	+312,3	6,1	3,05	32,8	8%	30,3-35,3	"	
0,0020.10 ⁻¹	1,0100	+317,3	5,0	2,50	40,0	9%	36,4-43,6	"	
0,0050.10 ⁻¹	1,0150	+326,3	9,0	1,8	55,5	6%	52,2-58,8	"	
0,0050.10 ⁻¹	1,0200	+332,9	6,6	1,32	75,7	7%	70,4-81,0	"	
0,0100.10 ⁻¹	1,0300	+343,5	10,6	1,06	94,4	5%	89,4-99,4	"	
0,0100.10 ⁻¹	1,0400	+350,7	7,2	0,72	138,0	7%	129,2-148,8	"	
0,0200.10 ⁻¹	1,0600	+360,2	9,5	0,48	211	5%	200,5-221,5	"	
0,0200.10 ⁻¹	1,0800	+367,8	7,6	0,36	263	7%	244,6-281,5	"	
0,0200.10 ⁻¹	1,1000	+372,6	4,8	0,24	416	10%	374,4-457,6	"	
0,1000.10 ⁻¹	1,2000	+390,5	17,9	0,179	558	4%	536-580	"	
0,1000.10 ⁻¹	1,3000	+400,8	10,3	0,103	970	5%	972-1018	"	
0,1000.10 ⁻¹	1,4000	+407,6	6,8	0,068	1470	7%	1370-1570	"	
0,2000.10 ⁻¹	1,6000	+417,2	9,6	0,045	2080	6%	1960-2200	"	
0,3000.10 ⁻¹	1,9000	+427,4	10,2	0,034	2940	5%	2793-3087	"	au bout de 4 jours E _h +429,3mv

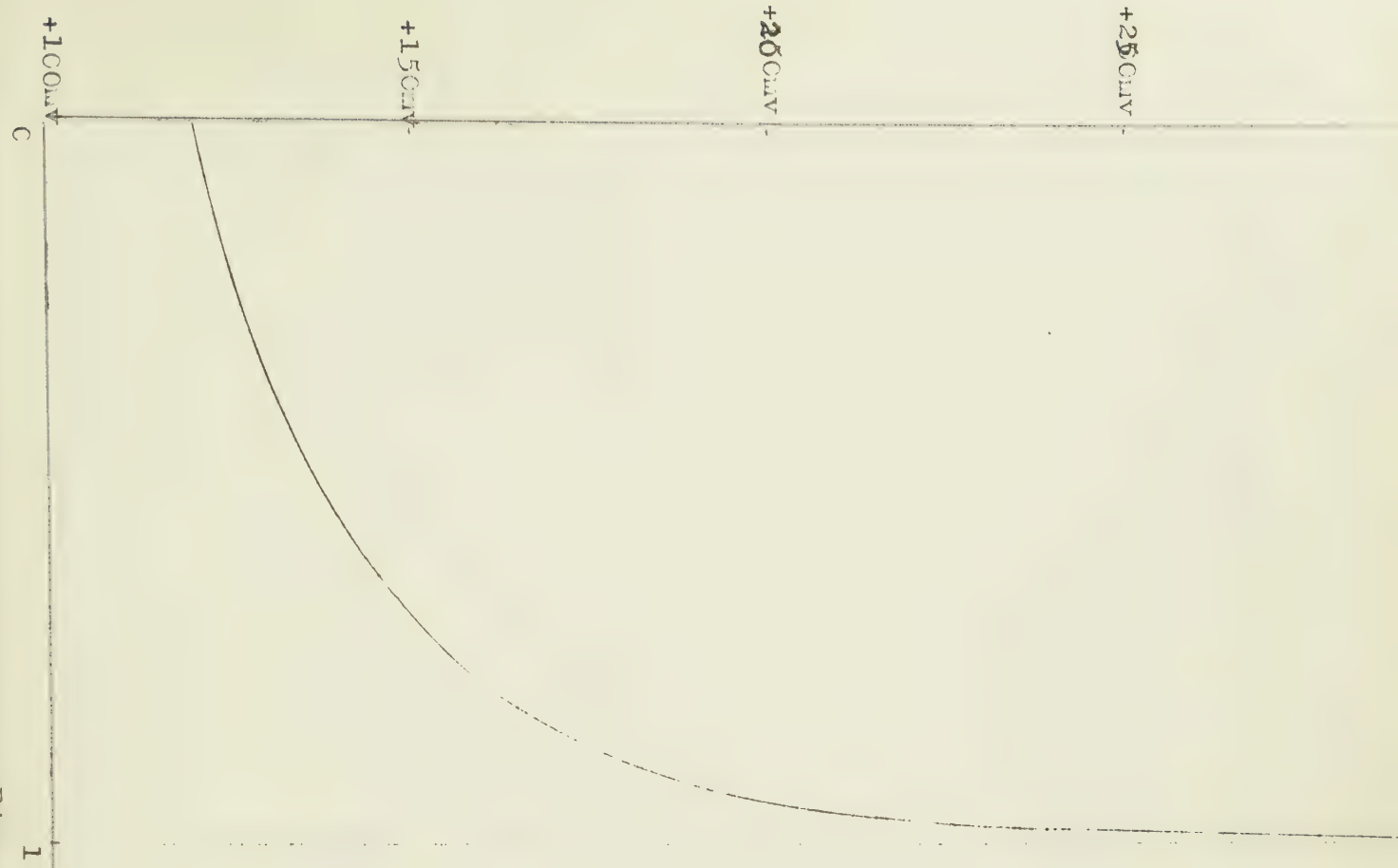


Fig. (56)

Ag + 1C-4

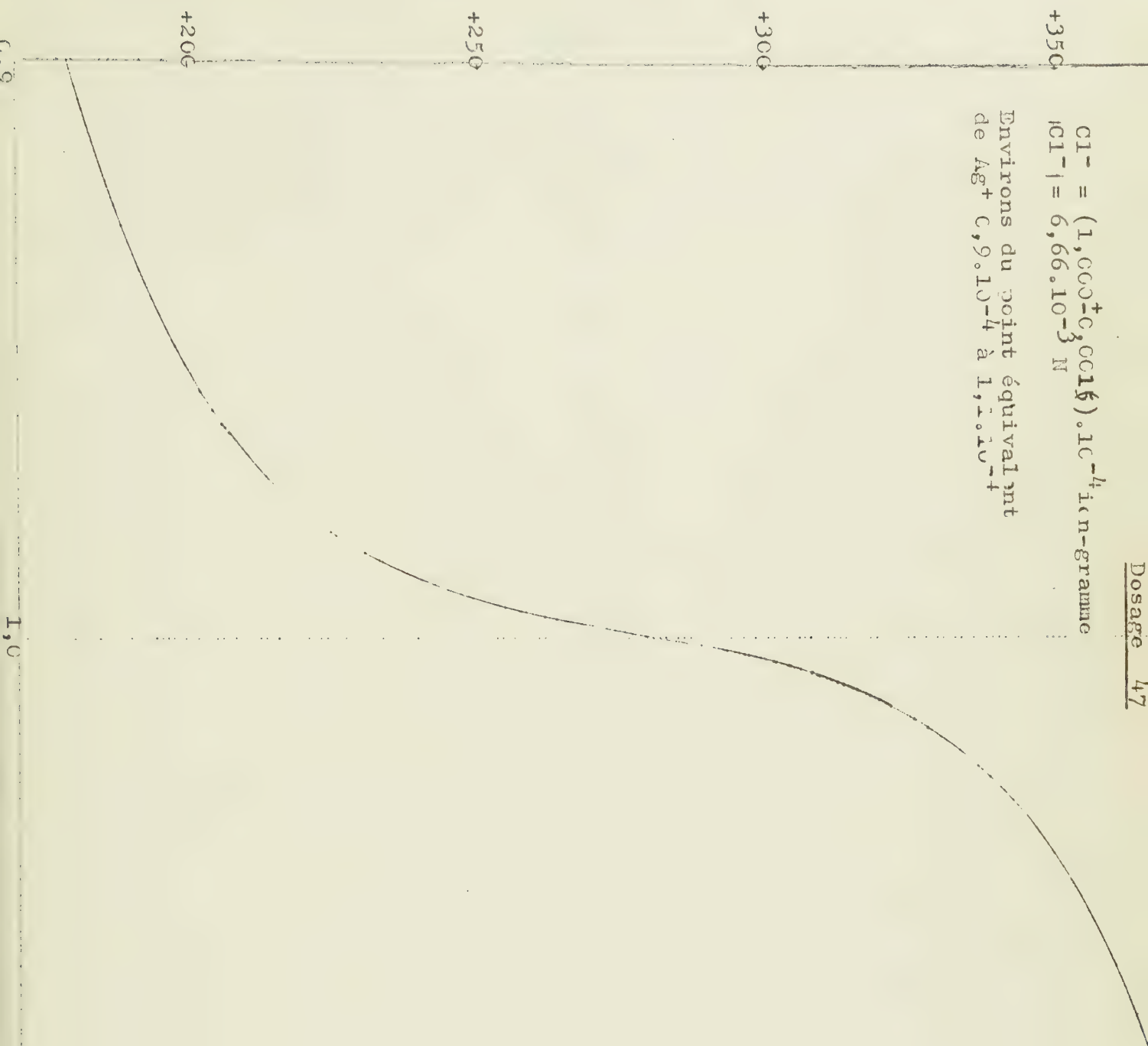
Fig 56

$Cl^- = 1,000^{+0,0015.10^{-4}}$ ion-gramme
 $|Cl^-| = 6,66.10^{-3}N$



$\text{Cl}^- = (1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme
 $\text{Cl}^- = 6,66 \cdot 10^{-3}$ N

Environs du point équivalent
 de Ag^+ $0,9 \cdot 10^{-4}$ à $1,1 \cdot 10^{-4}$



$\text{Ag}^+ 10^{-4}$

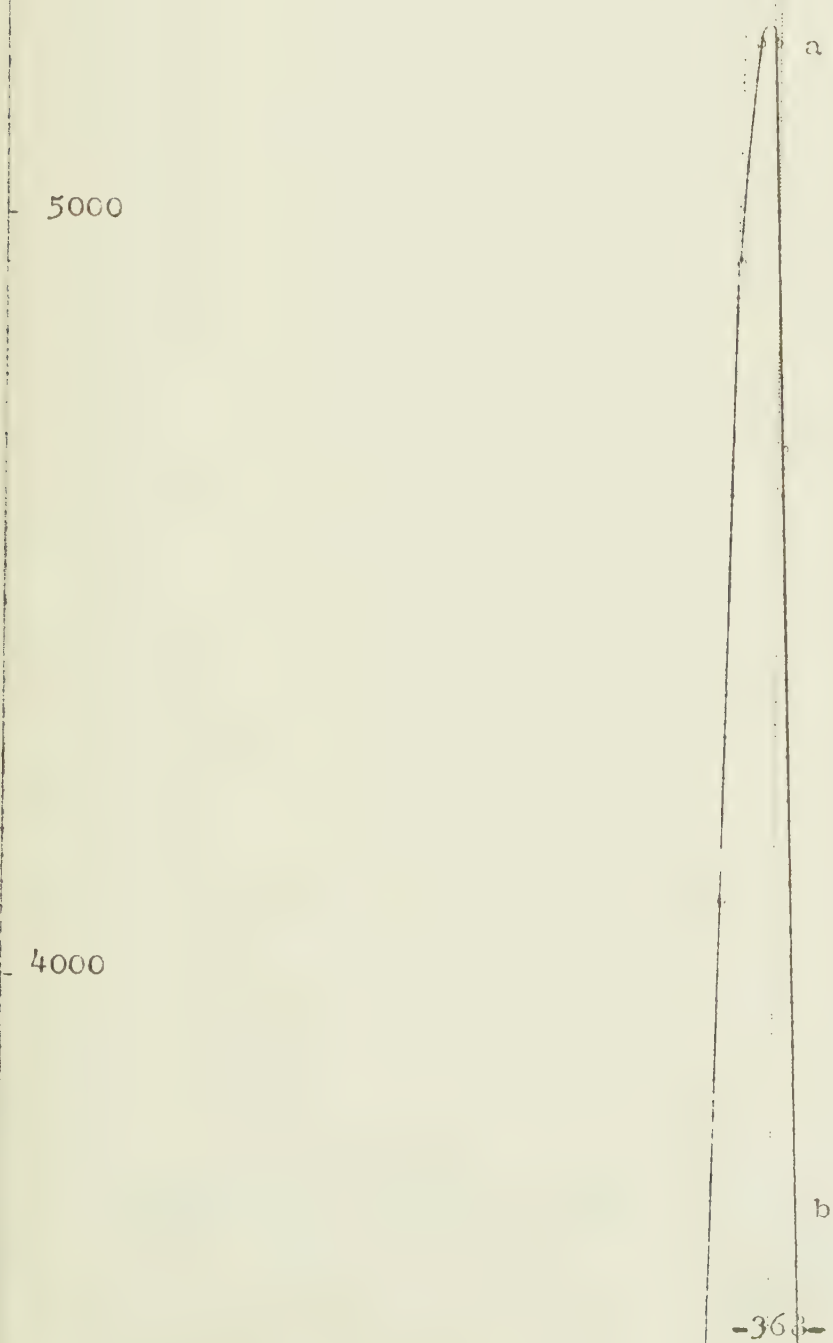
y'

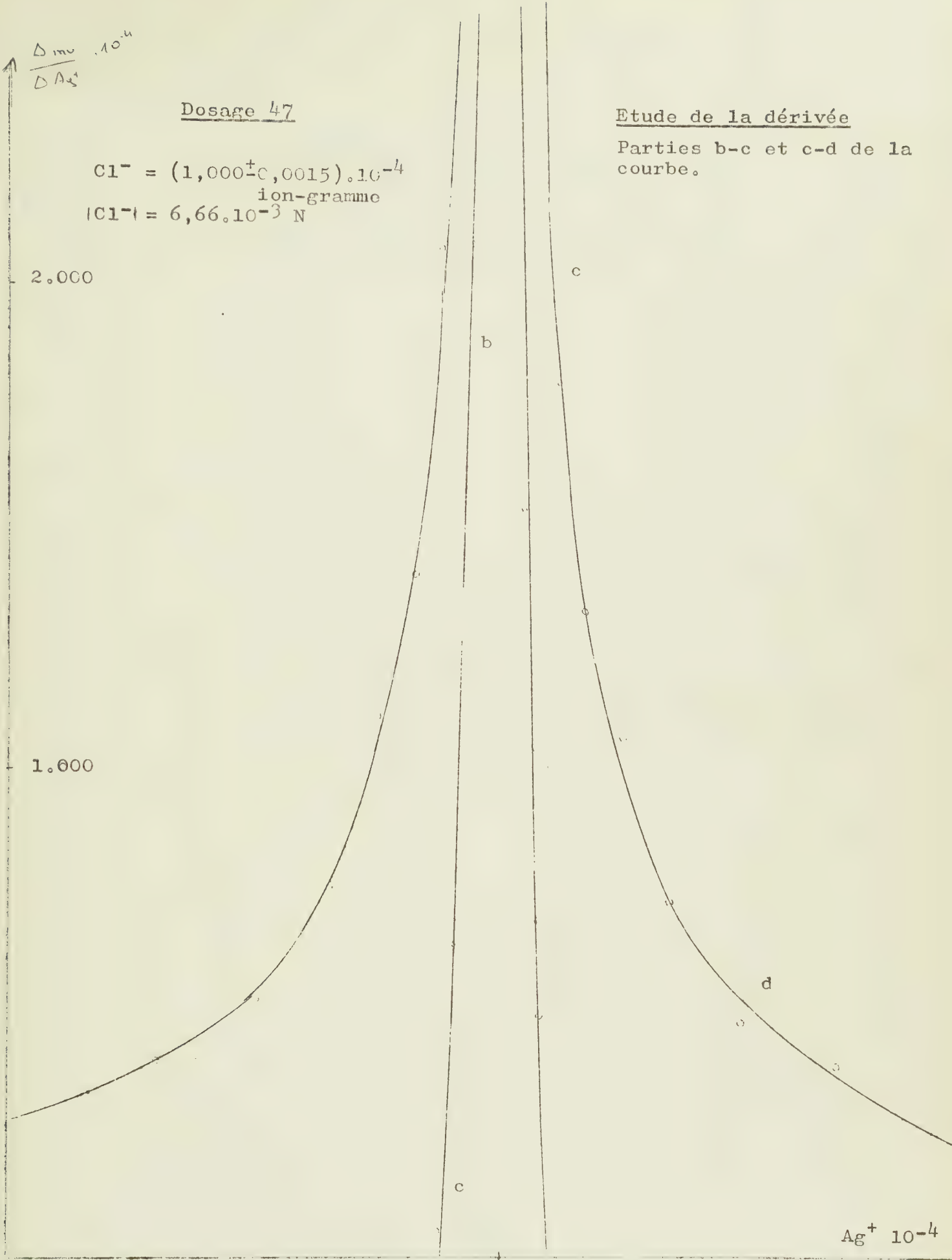
$\frac{\Delta mv}{\Delta Ag^+} \cdot 10^4$

Dosage 47

$Cl^- = (1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme
 $[Cl^-] = 6,66 \cdot 10^{-3} N$

Etude de la dérivée
(partie a-b de la courbe)



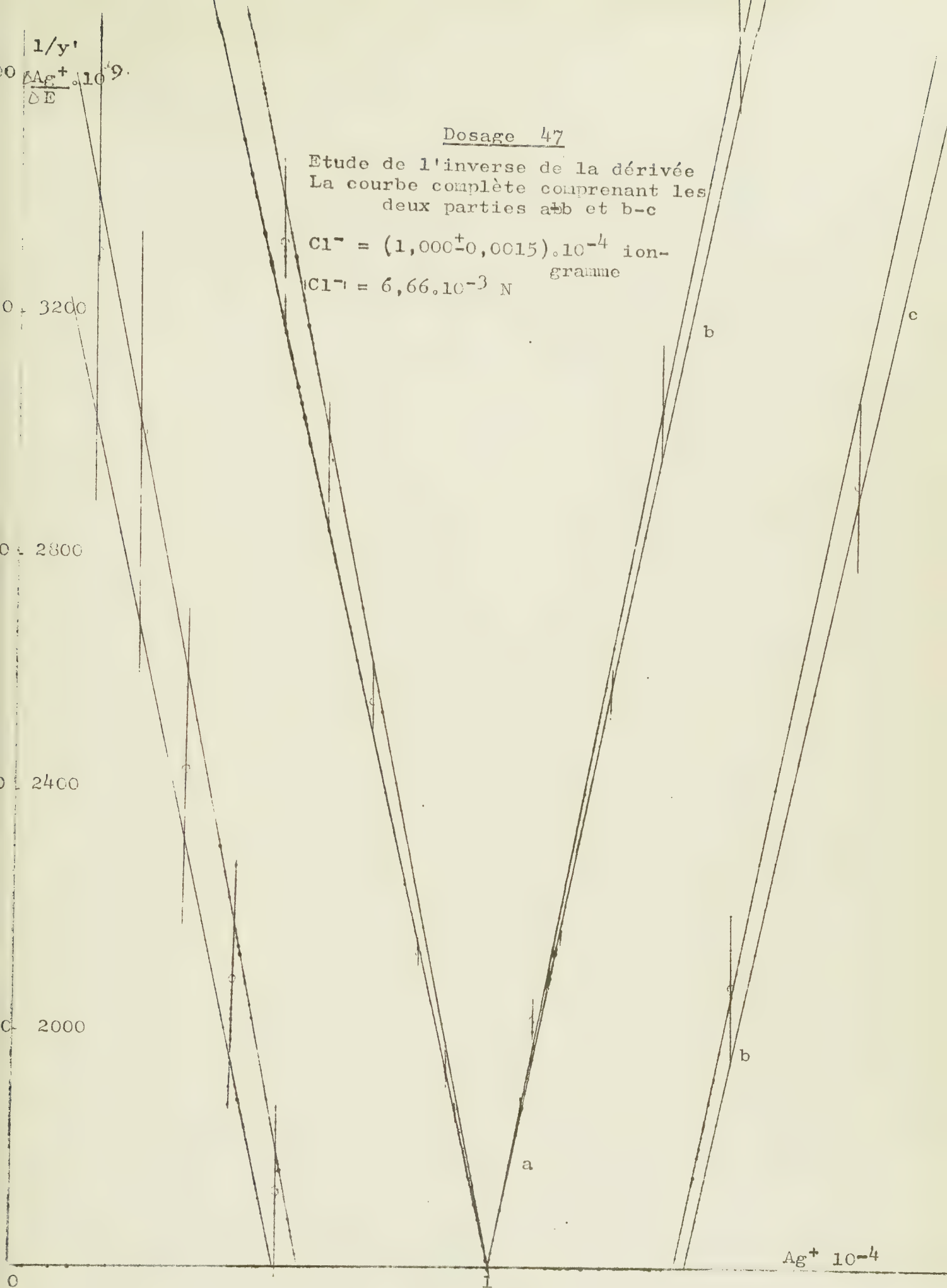


Dosage 47

$\text{Cl}^- = (1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$
 ion-gramme
 $[\text{Cl}^-] = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ N}$

Etude de la dérivée

Parties b-c et c-d de la courbe.



Dosage 47

Etude de l'inverse de la dérivée
La courbe complète comprenant les
deux parties a-b et b-c

$$\text{Cl}^- = (1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

$$\text{Cl}^- = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ N}$$

Fig. (59)

1/y'

$\frac{\Delta E}{\Delta E} \cdot 10^6$

Dosage 47

Etude de l'inverse de la dérivée
Environs du point équivalent
de 0,9 à $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ Ag}^+$

$\text{Cl}^- = (1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$
 $\text{Cl}^- = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ N}$

200

150

100

50

0,9

$\text{Ag}^+ 10^{-4}$

Fig. (60)

-371-

Note : La dérivée, y' , a été portée sur le tableau après avoir été multipliée par le facteur 10^{-4} ; donc représente la valeur $(\Delta mv / \Delta Ag^+) \cdot 10^4$.

L'inverse de la dérivée a été multipliée par le facteur 10^6 , et la valeur portée sur le tableau correspond donc à $(\Delta mv / \Delta Ag) 10^6$.

Dans le calcul des valeurs limites de y' et $1/y'$, l'erreur commise sur la mesure des variations de potentiels, ΔE , est de l'ordre de plusieurs %, et par conséquent très supérieure aux erreurs volumétriques : le calcul d'erreur ne tient compte que de l'erreur sur ΔE , due à l'erreur sur la mesure potentiométrique.

ETUDE GRAPHIQUE.

- | | | |
|-----|---|------------|
| 1°) | Courbe de précipitation complète | fig. (56) |
| 2°) | Environ du point équivalent | fig. (57) |
| 3°) | Courbe de la dérivée | fig. (58) |
| 4°) | Courbe de l'inverse de la dérivée | fig. (59) |
| 5°) | Même courbe limitée aux environs
du point équivalent | fig. (60). |

RESULTATS.

- 1°) Potentiel équivalent théorique :
 $= (0,9976 \pm 0,001) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-
Potentiel équivalent expérimental repéré :
 $PER = (1,000 \pm 0,001) \cdot 10^{-4}$
- 2°) Maximum de la dérivée, ou minimum de son inverse :
 $MD = md = (0,9990 \pm 0,001) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-
- 3°) Maximum extrapolé de la dérivée :
 $MED = (0,9995 \pm 0,0005) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-
- 4°) Minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée
 $med = (1,000 \pm 0,0005) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

OBSERVATIONS.

Les potentiels ont été stables tout au long du dosage bien qu'une floculation brutale se soit produite à l'approche du point équivalent.

CONCLUSION.

Ce dosage effectué à la concentration initiale de $6,66 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme Cl^- par litre, dans un volume initial de 14 cm³ a été effectué en solution pure, donc de faible force ionique et à pH = 6.

Les variations de potentiel entre le début et la fin du dosage sont importantes, puisqu'elles atteignent 309 mv entre le point initial et un point pris sur la courbe, pour une quantité d'ions titrants, égale à 2 fois la quantité d'ions Cl^- initiale.

Cette forte amplitude de la variation de potentiel permet une excellente localisation du point équivalent, étant donné que de nombreux points peuvent être pris sur la courbe dans la détermination du point équivalent.

La courbe de précipitation et les courbes de dosage qui en sont dérivées sont très régulières, et toutes les méthodes qui ont été pratiquées donnent d'excellents résultats.

La floculation ne perturbe pas la courbe de précipitation ; cette floculation se produit au point équivalent.

ORLOU (207) a également observé que la coagulation de l'halogénure d'argent n'avait pas d'action sur l'électrode d'argent, mais pouvait seulement amener une redistribution de l'ion argent dans le précipité. Il est donc évident, de cette observation, que si le précipité est homogène au point équivalent, la floculation ne modifie pas le potentiel d'électrode mesuré en ce point.

Le potentiel équivalent théorique donne un résultat à 0,3 % près, qui dépasse les limites de l'erreur acceptable (1,5/1.000).

Le potentiel équivalent expérimental donne un résultat à 0,1/100 près, qui est satisfaisant.

md, MD, med, MED, donnent tous d'excellents résultats, à 0,5/1.000 près.

Le dosage 47 montre donc qu'il est possible de doser l'ion Cl^- entre les concentrations 10^{-2}N et 10^{-3}N , sur un volume de l'ordre de 10 cm³ à 20 cm³, en faible force ionique, et en pH neutre, avec une précision de l'ordre de 1,5/1.000.

II*) ETUDE GRAPHIQUE DU DOSAGE 47.

L'étude graphique du dosage 47 comporte :

- 1°) Courbe complète de précipitation fig. (56)
- 2°) Courbe de précipitation aux environs du point équivalent fig. (57)
- 3°) Courbe complète de la dérivée fig. (58)
- 4°) Courbe complète de l'inverse de la dérivée fig. (59)

1. The first part of the document is a letter from the President of the United States to the Congress, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the President's annual message to Congress, which is a statement of the state of the Union and the President's policy for the year.

2. The second part of the document is a report from the Secretary of the Treasury, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the Treasury and the Secretary's policy for the year.

3. The third part of the document is a report from the Secretary of the Interior, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the Interior and the Secretary's policy for the year.

4. The fourth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the War and the Secretary's policy for the year.

5. The fifth part of the document is a report from the Secretary of the Navy, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the Navy and the Secretary's policy for the year.

6. The sixth part of the document is a report from the Secretary of the State, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the State and the Secretary's policy for the year.

7. The seventh part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the War and the Secretary's policy for the year.

8. The eighth part of the document is a report from the Secretary of the Navy, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the Navy and the Secretary's policy for the year.

9. The ninth part of the document is a report from the Secretary of the State, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the State and the Secretary's policy for the year.

10. The tenth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the War and the Secretary's policy for the year.

11. The eleventh part of the document is a report from the Secretary of the Navy, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the Navy and the Secretary's policy for the year.

12. The twelfth part of the document is a report from the Secretary of the State, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the State and the Secretary's policy for the year.

13. The thirteenth part of the document is a report from the Secretary of the War, dated January 3, 1862. It is a very important document, as it contains the Secretary's annual report to Congress, which is a statement of the state of the War and the Secretary's policy for the year.

5°) Courbe de l'inverse de la dérivée aux environs du point équivalent fig. (60).

COMMENTAIRES SUR CES DIFFÉRENTES COURBES :

1°) Courbe complète de la précipitation : fig. (56)

La courbe est très régulière, et la variation du potentiel entre le début et la fin du dosage est très importante.

L'importance de ce saut de potentiel permet de construire une courbe plus étalée, en abscisse et en ordonnée, de façon à permettre une étude plus minutieuse des environs du point équivalent.

2°) Courbe de précipitation aux environs du point équivalent : fig. (57).

Le saut de potentiel reste important entre les valeurs 0,900 et $1,000 \cdot 10^{-3} \text{Ag}^+$; même à cette échelle la courbe est très régulière et permet d'utiliser avec précision les dosages par potentiel équivalent repéré théorique ou expérimental.

3°) Courbe complète de la dérivée : fig. (58).

Cette courbe peut-être tracée avec une excellente précision ; elle est très légèrement asymétrique en son maximum, du côté excès Cl^- ; l'extrapolation pour la recherche de MED n'offre aucune difficulté. Ce point donne un potentiel équivalent de +276,7 mv.

Si l'on se reporte aux dosages expérimentaux des iodures, cette asymétrie révèle un point isoélectrique précédant de peu le point équivalent.

4°) Courbe complète de l'inverse de la dérivée : fig. (59).

Il est utile pour tracer cette courbe, de mentionner en chaque point, les valeurs maxima et minima de $1/y'$ de part et d'autre des valeurs expérimentales. La courbe est excellente et la localisation du point équivalent très facile. Mais de nombreux points aux environs du point équivalent ne peuvent être portés sur le graphique et il est nécessaire, afin d'utiliser cette méthode complètement de tracer la courbe de l'inverse de la dérivée pour les environs du point équivalent.

5°) Courbe de l'inverse de la dérivée aux environs du point équivalent : fig. (60).

Mêmes observations que précédemment ; cette courbe permet de se faire une idée très exacte de la régularité de la courbe de précipitation aux environs du point équivalent ; la localisation du point équivalent est très bonne.

1. The first part of the paper is devoted to a general discussion of the problem.

2. In the second part, we shall consider the case of a single particle.

3. The third part is devoted to the case of a system of particles.

4. The fourth part is devoted to the case of a system of particles.

5. The fifth part is devoted to the case of a system of particles.

6. The sixth part is devoted to the case of a system of particles.

7. The seventh part is devoted to the case of a system of particles.

8. The eighth part is devoted to the case of a system of particles.

9. The ninth part is devoted to the case of a system of particles.

10. The tenth part is devoted to the case of a system of particles.

11. The eleventh part is devoted to the case of a system of particles.

12. The twelfth part is devoted to the case of a system of particles.

Cette courbe et la courbe précédente montrent que le dosage a été régulier sur l'ensemble de ces points.

Le point équivalent déterminé par cette méthode a un potentiel de +279,1 mv.

CONCLUSIONS SUR L'ETUDE GRAPHIQUE DU DOSAGE 47.

Toutes les courbes ont pu être tracées facilement puisque même en ne considérant que les environs immédiats du point équivalent, on dispose d'un saut de potentiel de plus de 150 mv, et de plus de 24 points pris sur la courbe de précipitation.

Les observations notées au cours du dosage sont mentionnées en conclusion de la fiche technique et avant les conclusions générales sur le dosage 47.

III°) CONCLUSIONS QUALITATIVES ET QUANTITATIVES SUR LE DOSAGE 47

Le dosage 47, qui était celui d'une prise d'essai de 3,546 mg de Cl^- dissous dans 14 cm³, correspondant à une dilution initiale de $6,66 \cdot 10^{-3} \text{N}$, à force ionique très faible (0,0066), à température normale 22°C et à pH voisin de 6, a été caractérisé par les différents points suivants :

1°) Stabilité du potentiel.

Les potentiels mesurés ont été stables sensiblement tout au long du dosage, même au moment de la floculation du précipité.

2°) Le précipité colloïdal a brusquement coagulé entre 0,9980 et $1,000 \cdot 10^{-4} \text{Ag}^+$

3°) La courbe de précipitation est très régulière et de forte amplitude (environ 310 mv).

Les courbes de la dérivée ou de l'inverse de la dérivée peuvent être construites à l'aide de nombreux points, même si l'on utilise que les points compris entre 0,900 et $1,100 \cdot 10^{-4} \text{N}$, et qui correspondent à un saut de potentiel de l'ordre de 200 mv.

Si l'on étudie de près, le maximum de la dérivée, on observe une très légère asymétrie de la courbe, qui rapproche de la floculation, montre que le point isoélectrique précède de peu le point équivalent.

4°) Les meilleurs résultats sont donnés par MED et med, à 0,5/1.000 près, puis MD et md à 1/1000 près, ainsi que FER.

Le dosage par potentiel équivalent théorique donne un résultat par défaut (-2,4/1.000) qui dépasse la valeur maximale de l'erreur maximum acceptable 1,5/1.000.

Donc, en solution pure, mais à une concentration comprise entre $1.10^{-2}N$ et $1.10^{-3}N$, le dosage Cl^{-} s'effectue avec des potentiels stables; le précipité d'abord colloïdal floccule sans perturber la courbe de précipitation et avec une précision de l'ordre de 0,5/1.000 à 1/1.000 selon la technique utilisée, les meilleures étant celles par extrapolation, MED et med.

CONCLUSIONS GENERALES DE CE DOSAGE TYPE :

Un dossier doit donc être constitué pour chacun des dosages que l'on effectue ; ce dossier permet de condenser, selon un processus toujours identique: le but du dosage entrepris, les moyens mis en oeuvre, les résultats obtenus et la conclusion qui concrétise tous les éléments du dossier ainsi constitué.

A chaque dossier, on joindra, à la fiche technique, toutes les courbes qui ont été tracées, courbes qui ont permis d'étudier la précipitation en elle-même, et de calculer, par calcul graphique, la position du point équivalent.

Ainsi, il sera toujours possible d'étudier rapidement un problème déterminé dans toute une série de dosages, sans qu'il soit nécessaire d'analyser à nouveau chaque dosage, afin d'y retrouver l'élément intéressant.

B) ETUDE EXPERIMENTALE DES FACTEURS DE LA PRECIPITATION.

On recherchera l'influence des variations de la force ionique, du pH, ou de l'ordre de mélange des réactifs, sur la forme des courbes de précipitation, la position du point équivalent, la stabilité des potentiels et la nature des précipités.

Les connaissances théoriques acquises dans les chapitres précédents, permettront de rechercher les phénomènes physico-chimiques qui perturbent les courbes expérimentales, relativement aux courbes théoriques. La technique argentopotentiométrique, primitivement adoptée, pourra être améliorée au fur et à mesure des enseignements de cette étude.

On soulignera que les dosages qui sont rapportés n'ont pas le caractère d'une étude systématique et complète de l'influence de la force ionique, du pH, ou de l'ordre du mélange des réactifs, mais représentent des tests qui permettent, d'une façon suffisamment significative, de définir les meilleures conditions expérimentales des dosages argentopotentiométriques.

1°) INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE.

Ces dosages ont été effectués au pH voisin de 6, sur des solutions de chlorure de potassium ; ils peuvent être répartis en cinq groupes de force ionique croissante : d'abord un premier groupe, avec une force ionique très faible, de l'ordre de 0,006, puis un deuxième avec une force ionique de 0,010, le troisième, avec celle de 0,106, le suivant, la force ionique 0,250 à 0,300, enfin le cinquième groupe avec la force ionique élevée de 1,0.

Pour chaque force ionique, les dosages effectués seront donnés avec seulement les indications les plus caractéristiques de leur fiche technique ; puis une étude comparative sera faite portant sur la forme des courbes de précipitation, sur la position des points équivalents, sur les potentiels équivalents et sur la stabilité des potentiels.

1°) Dosages effectués à la force ionique de 0,006.

Dans les deux dosages qui sont rapportés, les solutions aqueuses ne renferment que du ClK à la concentration initiale $6,66.10^{-4}$ ion-gramme Cl^- .

a) Dosage 15

C'est un dosage Cl^- par Ag^+

Prise d'essai = $(1,000 \pm 0,0015).10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Résultats = MD = md = $(1,0025 \pm 0,0025).10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

MED = $(1,0025 \pm 0,0025).10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

med = $(1,0005 \pm 0,0005).10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Note : Rappelons la signification des abréviations ci-dessus :

MD = Maximum de la Dérivée

md = minimum de la dérivée

MED = Maximum extrapolé de la Dérivée

med = minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée.

Observations : 1) Le précipité est resté en suspension colloïdale tout au long du dosage.

2) Les potentiels se sont toujours stabilisés en quelques minutes.

Le potentiel équivalent expérimental est compris entre +255,8 et +269 mv.

3) La variation de volume au point équivalent n'est que de 6 % ; la température est restée aux environs de 20°C .

b) Dosage 7

Prise d'essai = $(1,000 \pm 0,0015).10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Résultats = MD = md $(1,000 \pm 0,0025).10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

MED = $(1,000 \pm 0,0001).10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

med = $(1,0025 \pm 0,0030).10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Observations : 1) Le précipité reste colloïdal tout au long du dosage ; il l'est encore 24 heures après la fin du dosage.

2) Les potentiels sont assez longs à se stabiliser.

CONCLUSIONS sur les dosages effectués à faible force ionique.

Le précipité reste colloïdal, et les potentiels se stabilisent en quelques minutes.

Les courbes sont symétriques de part et d'autre du point équivalent, et par conséquent les différentes méthodes de dosage utilisées, donnent toutes de bons résultats ; il semble cependant que med donne un résultat encore plus précis que MD , et l'on peut en déduire que les potentiels doivent être plus stables, plus proches de la position d'équilibre, loin du point équivalent que dans la zone du point équivalent.

De plus, on notera que l'état colloïdal n'est pas incompatible avec la recherche des conditions d'un bon dosage. Il a d'ailleurs été vu, dans l'étude de la précipitation, que c'était dans l'état colloïdal que le précipité se trouvait à tout moment le plus en équilibre avec la solution surnageante.

2*) Dosages effectués à la force ionique de 0,010.

La force ionique est environ deux fois plus importante que dans le cas précédent. Deux dosages sont rapportés ici : le dosage 10 et le dosage 9. La force ionique a été accrue par l'addition d'un sel neutre, NO_3NH_4 .

a) Dosage 10

Prise d'essai = $(1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Concentration = $6,66 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme $Cl^- N$

Résultats = $MD = md = (0,999 \pm 0,0025) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

$med = (1,0005 \pm 0,0030) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Observations : 1) Le précipité est colloïdal, ou tout au moins très fin, se sédimentant au bout de 12 heures de repos.

2) Les potentiels se stabilisent en quelques minutes.

Le potentiel équivalent expérimental est compris entre +255,3 et +268,4 mv.

b) Dosage 9

Prise d'essai = identique au dosage 10

Concentration = idem

Observations : 1) Le précipité reste à l'état colloïdal ou tout au moins à l'état de suspension très fine qui se sédimente très lentement.

mv

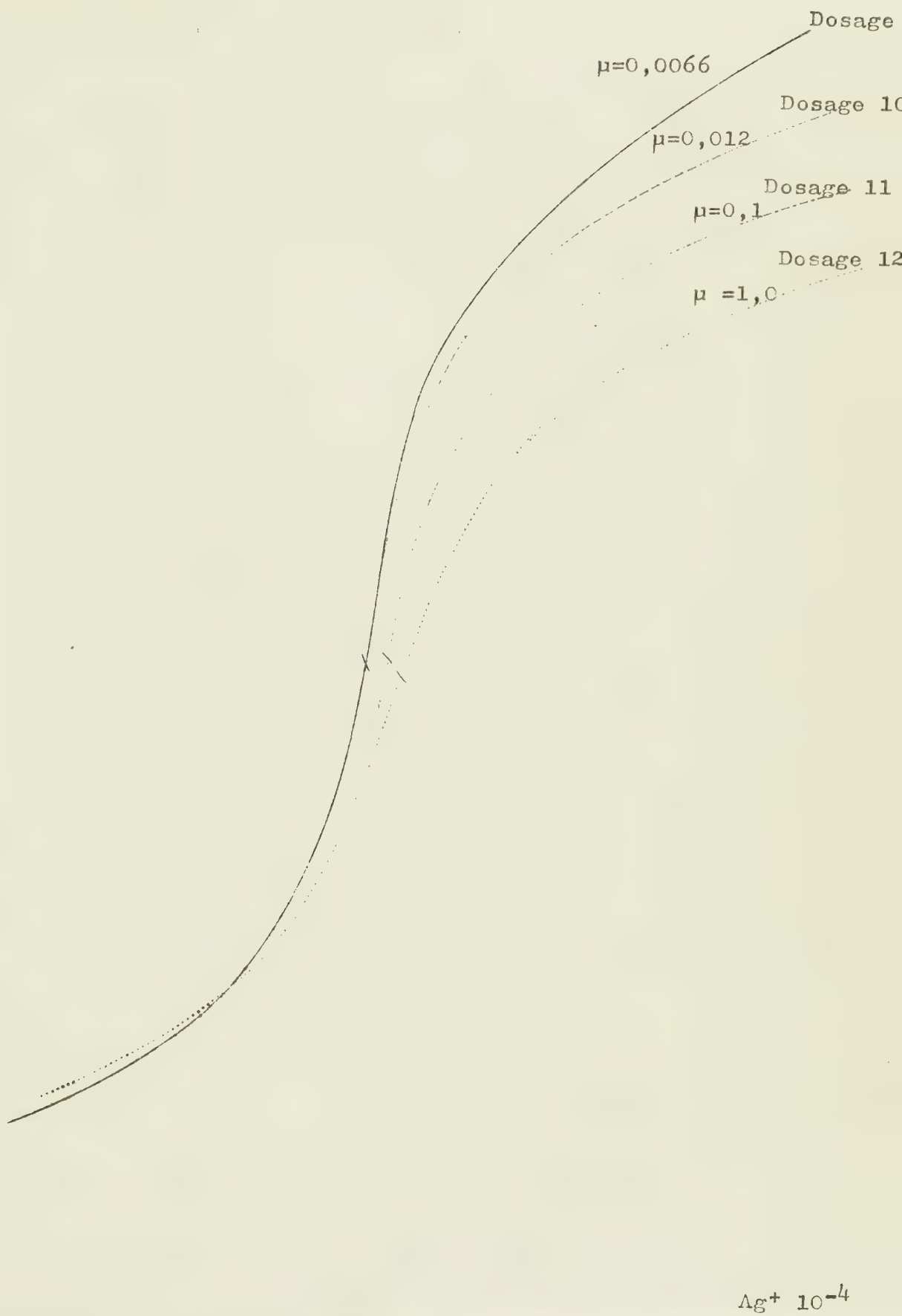


Fig. (61)

$$\frac{\Delta m v}{\Delta A g^+} \cdot 4 \cdot 10^8$$

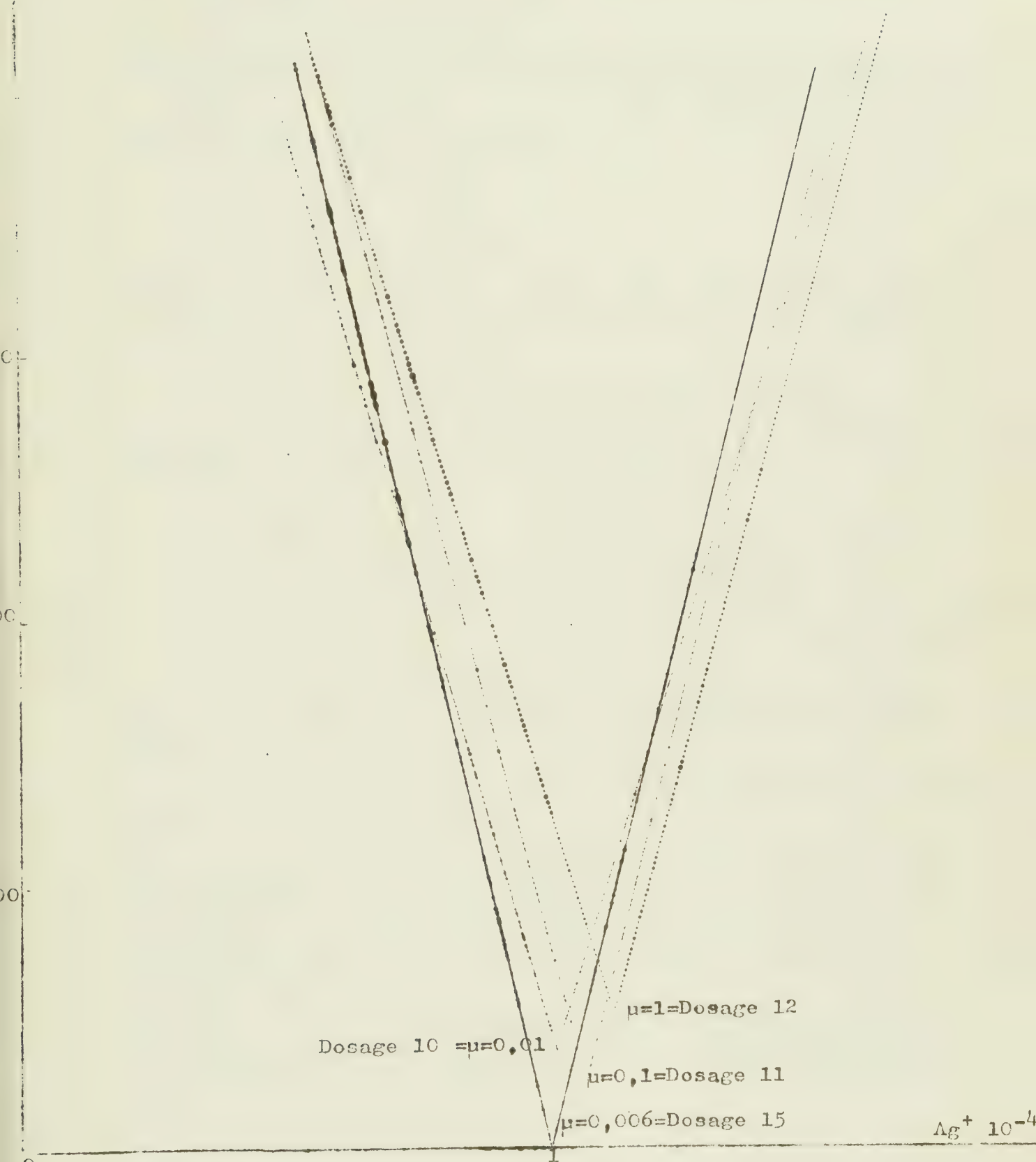


Fig. (62)

2) Les potentiels se stabilisent en quelques minutes.

Le potentiel équivalent expérimental est aux environs de +272 mv.

CONCLUSIONS sur les dosages effectués à la force ionique de 0,010.

Dans ces conditions le précipité reste colloïdal, ou tout au moins sous forme d'une suspension très fine qui ne se sédimente qu'au bout d'une douzaine d'heures.

Les potentiels se stabilisent en quelques minutes.

Les résultats sont excellents.

L'observation qui a été faite dans le cas précédent selon laquelle un précipité colloïdal, ou tout au moins une suspension très fine permet de bons dosages, est donc à nouveau vérifiée.

3°) Dosages effectués à la force ionique de 0,106.

La force ionique commence à devenir importante ; elle est toujours obtenue par addition d'un sel neutre NO_3NH_4 . Le dosage 11 a été effectué dans ces conditions.

Dosage 11

Prise d'essai = $(1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Concentration = $6,66 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme $\text{Cl}^- \text{N}$

Résultats = MD = md = $(1,0040 \pm 0,0025) \cdot 10^{-4}$ Cl-ion-gramme

med = $(1,0030 \pm 0,0035) \cdot 10^{-4}$ Cl-ion-gramme

Observations : I) Il se forme un précipité floconneux, qui est associé à un précipité très fin restant en suspension.

2) Les potentiels sont stables.

Le potentiel équivalent expérimental est situé entre +263,8 et +275,0 mv.

3) La courbe de précipitation n'est plus symétrique ; ce fait est visible en se reportant aux courbes d'extrapolation des inverses des dérivées, qui ont été tracées pour les différents dosages effectués au cours de l'étude de la force ionique sur la fig. (6I) ; la courbe est surtout modifiée, fig. (61), pour les points qui sont situés après le point équivalent.

4) Les résultats obtenus sont tous par excès et l'addition de NO_3NH_4 ou NO_3K , pour atteindre une force ionique élevée, n'est donc pas une méthode satisfaisante.

4°) Dosages effectués à la force ionique 0,250-0,300.

Ces conditions sont celles du dosage 8.

Dosage 8.

Prise d'essai = $(1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Concentration = $6,66 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme $\text{Cl}^- \text{N}$

Résultats = MD = md = $(1,0013 \pm 0,0025) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

MED =

med = $(1,0022 - 0,0030) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Observations : 1) Le précipité forme une trame lâche qui se sédimente et que surmonte un précipité fin demeurant en suspension.

2) Les potentiels sont stables.

3) La courbe de précipitation est encore plus déformée.

CONCLUSIONS sur les dosages effectués à la force ionique 0,250-0,300

La déformation de la courbe montre que NO_3K ou NO_3NH_4 , en élevant la force ionique, perturbe les courbes de titrage.

5°) Dosages effectués à la force ionique 1,0.

Le dosage 12 a été effectué à une telle force ionique.

Dosage 12

Prise d'essai = $(1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Concentration = $6,66 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme $\text{Cl}^- \text{N}$

Résultats = MD = md = $(1,0039 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

med = $(1,0064 \pm 0,0030) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Observations : 1) Le précipité est dès le début, sous forme de grumeaux et il ne reste que peu de précipité fin en suspension.

2) Les potentiels sont rapidement stables.

Le potentiel équivalent expérimental est compris entre +254,4 et +262,3 mv.

3) La courbe est encore plus déformée que dans les cas précédents ; on se reportera à la courbe de titration, fig.(61) et à l'extrapolation de l'inverse de la dérivée, fig.(62).

CONCLUSIONS sur les dosages effectués à la force ionique de 1,0.

Bien que les potentiels soient stables rapidement, les résultats sont nettement par excès, et les courbes très déformées;

ORIGINAL ARTICLES

THE EFFECT OF THE INFLUENZA VIRUS ON THE

RESPIRATORY SYSTEM

BY DR. J. H. HAY, CHICAGO, ILL., AND DR. W. C. KENDRICK, CHICAGO, ILL.

RECEIVED FOR PUBLICATION JANUARY 15, 1919

INTRODUCTION

The purpose of this study was to determine the effect of the influenza virus on the respiratory system of man. The results of the study are presented in the following tables.

TABLE I

Summary of the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

TABLE II

Summary of the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

The following table shows the results of the study of the effect of the influenza virus on the respiratory system of man.

de plus, le précipité obtenu est grossier, et la mise en équilibre avec la solution surnageante doit être lente.

CONCLUSION GENERALE SUR L'INFLUENCE DE LA FORCE IONIQUE.

Si l'on compare entre eux les différents dosages qui ont été effectués, dans le but de déterminer l'influence de la force ionique sur les titrages argentopotentiométriques, on notera les observations suivantes :

1°) Nature du précipité.

Aux faibles forces ioniques, les précipités sont colloïdaux ; par contre, pour les forces ioniques élevées, on observe une floculation très importante dès le début du titrage ; pour des forces ioniques intermédiaires, on remarque la coexistence de deux précipités, un qui floccule, l'autre qui reste en suspension.

2°) Stabilité des potentiels.

Aux faibles forces ioniques, les potentiels se stabilisent en quelques minutes, aux forces ioniques élevées, les potentiels sont stables plus rapidement.

3°) Les courbes de précipitation.

Si l'on considère la fig. (61), sur laquelle ont été portées les différentes courbes de dosage, on note que :

a) les courbes sont d'abord superposables, puis très voisines avant le point équivalent ; par contre, après le point équivalent, leur dispersion est très accentuée.

Mentionnons que les volumes initiaux ont bien été identiques puisque les potentiels très voisins avant les points équivalents, correspondent à des concentrations initiales très proches.

b) les courbes, à force ionique élevée, ne sont plus symétriques ; on se reportera à la fig. (62), sur laquelle on trouvera les tracés d'extrapolation qui permettent de déterminer m_{ed} dans chaque dosage.

c) les potentiels équivalents ne sont pas modifiés par l'élévation de la force ionique, de façon sensible.

4°) Les résultats quantitatifs.

Jusqu'à la force ionique 0,1, les résultats sont excellents selon toutes les méthodes qui ont été utilisées ; par contre à la force ionique de 1,0, l'erreur par excès est de l'ordre de 0,6 % ; par conséquent, l'utilisation de quantités importantes d'un sel neutre, tel que NO_3K ou NO_3NH_4 , pour accroître la force ionique dans le but d'obtenir plus rapidement des potentiels stables, est un procédé qui ne peut-être utilisé, dans le cas de dosages précis, bien que KOLTHOFF et KURODA (142) recommandent comme électrolyte de support NO_3K 0,5 N + NO_3H 0,1 N.

On rapprochera cette observation de celle de GUZELY (163) qui a étudié l'influence de la présence d'acides sur le titrage potentiométrique des chlorures ; il a noté que les courbes de précipitation s'inclinaient d'autant plus sur l'abscisse, représentant les quantités de réactif précipitant ajoutés, que la concentration de l'acide considéré augmentait. L'erreur maxima dans la détermination du point équivalent pourrait atteindre 1 % avec NO_3H , alors qu'elle ne serait que de 0,6 % avec SO_4H_2 et CH_3COOH , et de 0,2 % avec PO_4H_3 .

5°) Interprétation de ce phénomène.

Il a été vu dans la partie théorique, que la force ionique devait surtout provoquer un décalage dans les potentiels équivalents, par déplacement de la courbe de précipitation, parallèlement à l'axe des potentiels.

Or, ces courbes de précipitation, à des forces ioniques différentes, sont déformées et non décalées : il semble par conséquent que l'on peut émettre l'hypothèse selon laquelle l'ion Ag^+ est complexé par l'ion NO_3^- ou l'ion NH_4^+ .

Si nous nous reportons aux dosages 12 et 13, tous les deux comportant une prise d'essai de $(1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$, et une force ionique de 1,0, mais l'un comportant comme sel neutre NO_3NH_4 (dosage 12), et l'autre NO_3K , et si l'on note que les résultats suivants ont été obtenus :

$$\begin{aligned} \text{Dosage 12} \quad \text{med} &= (1,0054 - 0,0020) \cdot 10^{-4} \\ \text{Dosage 13} \quad \text{med} &= (1,0064 - 0,0020) \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

nous pourrions reporter à l'ion NO_3^- la formation de complexes.

On peut aussi admettre que l'ion NO_3^- , plus adsorbé que l'ion Cl^- , prend en partie la place de celui-ci sur le précipité, augmentant ainsi la concentration apparente en Cl^- .

En conclusion, tout au moins pour les dosages de chlorures, effectués à un pH voisin de 6, et à la concentration initiale allant de $0,5 \cdot 10^{-4}$ à $5 \cdot 10^{-4}$, on opérera à faible force ionique, afin d'obtenir des précipités colloïdaux, très dispersés, qui tout en permettant d'obtenir des potentiels stables en quelques minutes, conduisent à des courbes de précipitation symétriques, condition nécessaire à la détermination exacte des points équivalents.

Cette observation recoupe celle faite dans des méthodes de titrage purement chimiques, telles que la méthode de MOHR, dans laquelle il est recommandé de stabiliser les précipités XAg à l'état colloïdal, par des colloïdes protecteurs. On se reportera aux travaux de KOLTHOFF (159), TREADWELL, JANETT et BLUMENTHAL (160) STALZER, DILLON et WOSBURGH (161) et ceux de PROTAS (162).

Parmi les colloïdes recommandés, notons la gomme arabique, l'agar-agar, la dextrine, la gélatine, l'amidon (qui serait supérieur à la gomme arabique pour IAg), le ~~twense~~ (BLANC, BERTRAND et LIANDIER (250)). Les colloïdes retardent la coagulation du précipité.

D'après MATIJEVIC (244) étudiant la précipitation et la coagulation de BrAg, la présence de ces polyélectrolytes tels que l'agar-agar, la gélatine, la gomme arabique, les pectines, les polyvinyls, stabilisent les suspensions colloïdales de BrAg en faisant disparaître les points de coagulation maxima qui déclenchent rapidement la floculation.

SCHEIBITZ (328) ajoute à 50 cm³ de solution, 30 cm³ de SO₄H₂ 2 N, 10 cm³ de gélatine 5 %, mais aussi 1 cm³ de NO₃Ba 10 %, et un peu d'alun de K. Il peut ainsi doser un mélange de BrK et SCN⁻, dont les sels d'argent ont des solubilités aussi proches que BrAg et ClAg.

Les colloïdes augmenteraient légèrement la solubilité de XAg (TREADWELL), ce qui devrait correspondre à l'état du précipité que j'ai défini comme étant celui du produit de solubilité dynamique.

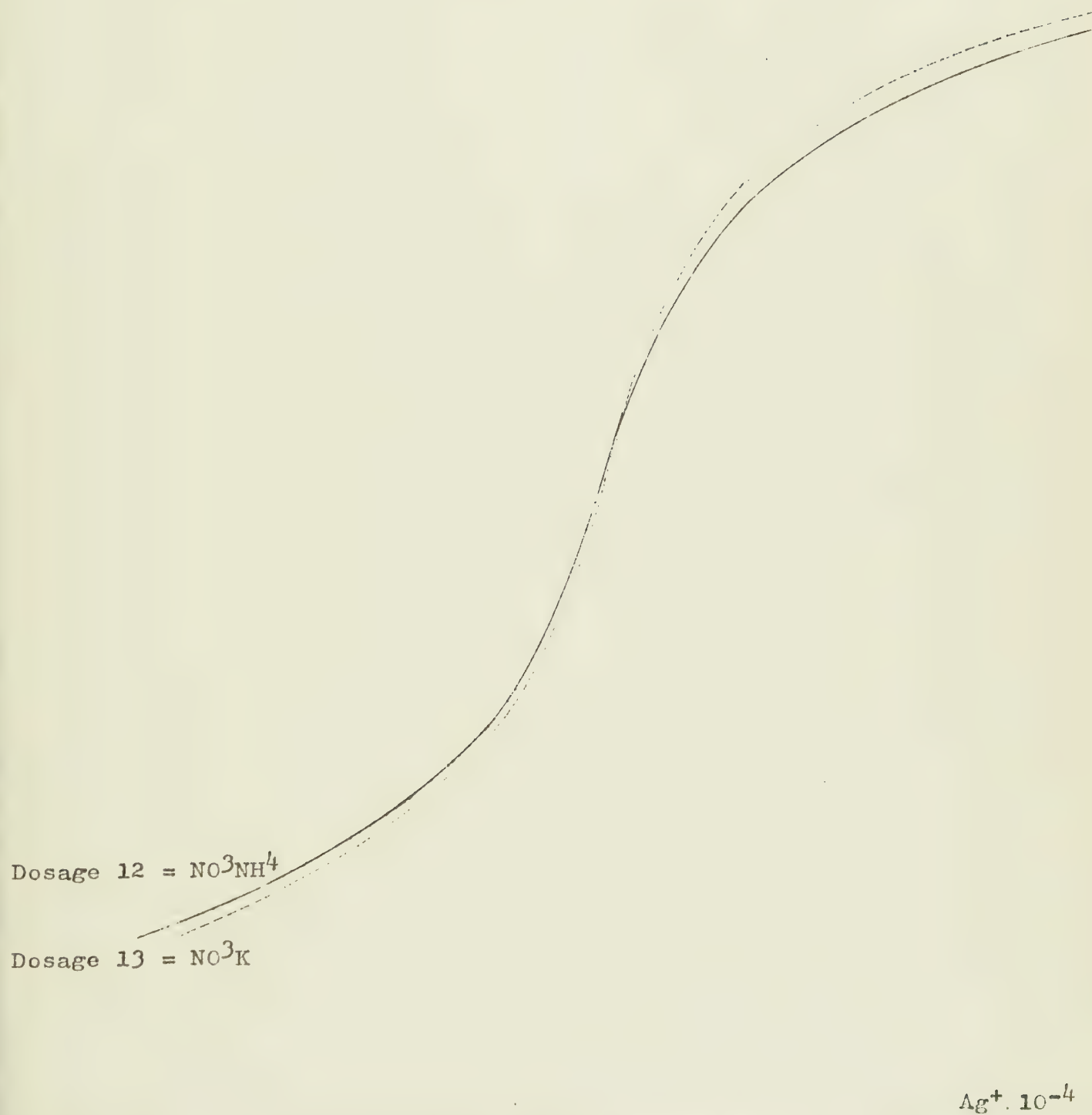
LOTTERMUSER et LORENZ (206) ont utilisé avec succès une adjonction à la solution en titrage, de quelques cm³ d'une solution d'agar-agar à 0,01 %, qui permettrait d'obtenir dans la méthode de MOHR, une fin de titrage très sensible et des résultats quantitatifs précis et reproductibles.

Citons les travaux de MASTEN et STONE (201) qui, effectuant le dosage des différents halogénures I⁻, Br⁻ et Cl⁻ réunis par des techniques voisines de l'argentopotentiométrie, telles que la coulométrie et la polarographie, par NO₃Ag et avec des électrodes d'argent, obtiennent une bonne différenciation des fins de titrage de chaque halogénure, en ajoutant à 100 cm³ de solution en titrage, 10 gouttes de CH₃COOH pur, et 10 cm³ d'une solution de dextrine à 2 %.

HISANI NOGAMI, KEIJI SEKIGUCHI et FUJIO NAKAGAWA (221) maintiennent les précipités à l'état colloïdal et clair par addition d'agents tensioactifs non ioniques tels que le tween 8, dans le dosage argentopotentiométrique des ions X⁻, et cela sans que des ions qui peuvent interférer, tels que ceux de SO₄Na₂ ne puissent diminuer la précision de la méthode. ~~Également BLANC, BERTRAND et LIANDIER (250) avec du Tween.~~

Tous ces faits expérimentaux concordent avec les travaux de SHINER et MORRIS (251) sur le dosage argentopotentiométrique des halogénures qui conseillent d'ajouter au milieu en titrage, quelques gouttes d'un détergent non ionique.

mv



1
Fig. (63)
-386-

mv

Dosage 19

$Cl^- = (1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme
 $Cl^- = 6,66 \cdot 10^{-3}$ N
pH = 3,56



$Ag^+ 10^{-4}$

0,900

1,000
Fig. (64)
-387-

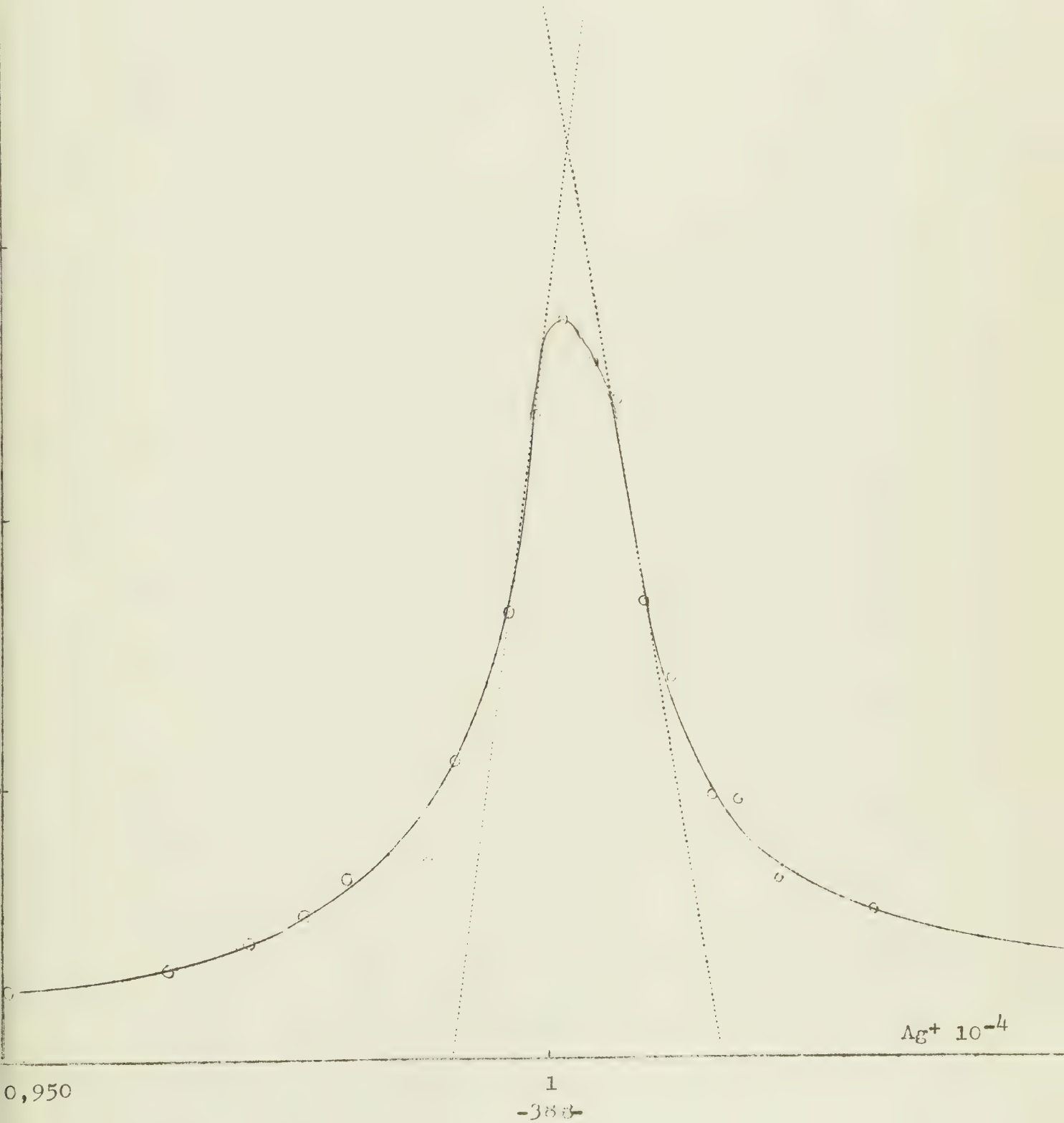
$$y' = \frac{1}{4} \cdot 10^5$$

Dosage 19

Etude de la dérivée

$$\text{Cl}^- = 1,000 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

$$[\text{Cl}^-] = 6,66 \cdot 10^{-3} \text{ N}$$



$$\frac{1}{y'} \cdot 4 \cdot 10^{-5}$$

Dosage 19

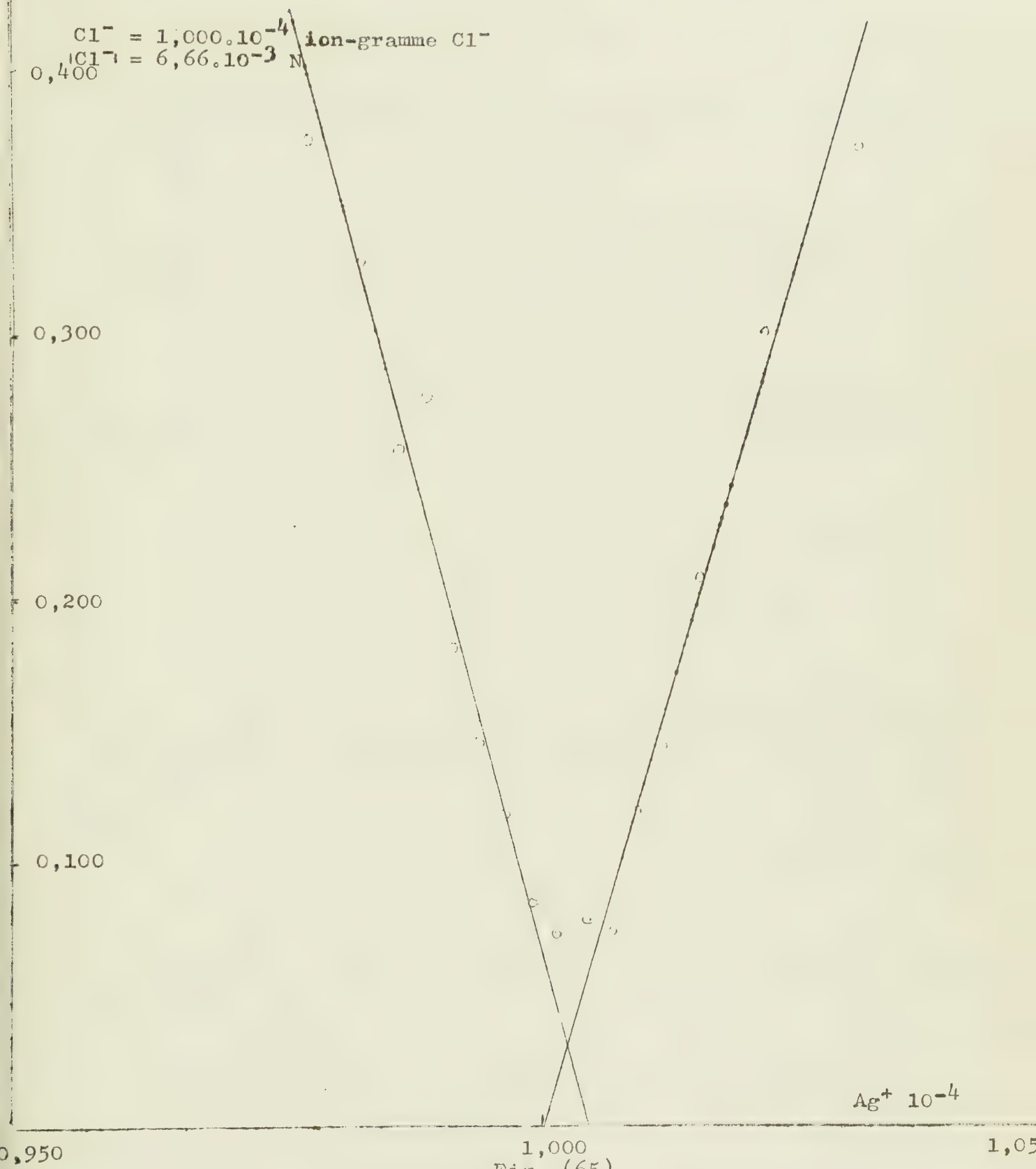


Fig. (65)

II°) INFLUENCE DU pH.

Tous ces dosages ont été effectués en faible force ionique, et pour les pH 6, 3,6 et 2,2.

Ces dosages seront comparés par la nature de leur précipité, la stabilité des potentiels, la forme des courbes de précipitation et les résultats quantitatifs.

1°) Dosages effectués à pH = 6.

L'étude de ces dosages a été faite en même temps que l'influence de la force ionique dans les pages précédentes ; il n'est donc pas nécessaire de reprendre ici la description de ces dosages.

2°) Dosages effectués au pH = 3,56.

Dans ces conditions, nous ne citerons que le dosage 19, dont nous extrayons, de la fiche technique, les renseignements suivants ; le pH a été ajusté, en ajoutant à la solution en titration, 0,1 cm³ de CH₃COOH.

Dosage 19.

Prise d'essai = $(1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl⁻

Concentration = $6,66 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme Cl⁻

Résultats : MD = md = $(1,0015 \pm 0,0030) \cdot 10^{-4}$

med = $(1,0010 \pm 0,0030) \cdot 10^{-4}$

Observations : 1) La courbe de dosage est très régulière ; on se reportera à la fig. (64) ; la courbe med, fig. (65) montre que la courbe de titrage est bien symétrique. Le précipité obtenu est fin et se sédimente en moins de 12 heures.

2) Les potentiels se stabilisent rapidement.

3) Les résultats quantitatifs sont bons.

3°) Dosages effectués au pH = 2,15.

Nous citerons le dosage 24, qui a été celui d'une solution Cl H pure, avec une force ionique de 0,01. Les renseignements intéressants ~~sur~~ ce dosage, sont les suivants :

Dosage 24.

prise d'essai = $(1,237 \pm 0,0045) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl⁻

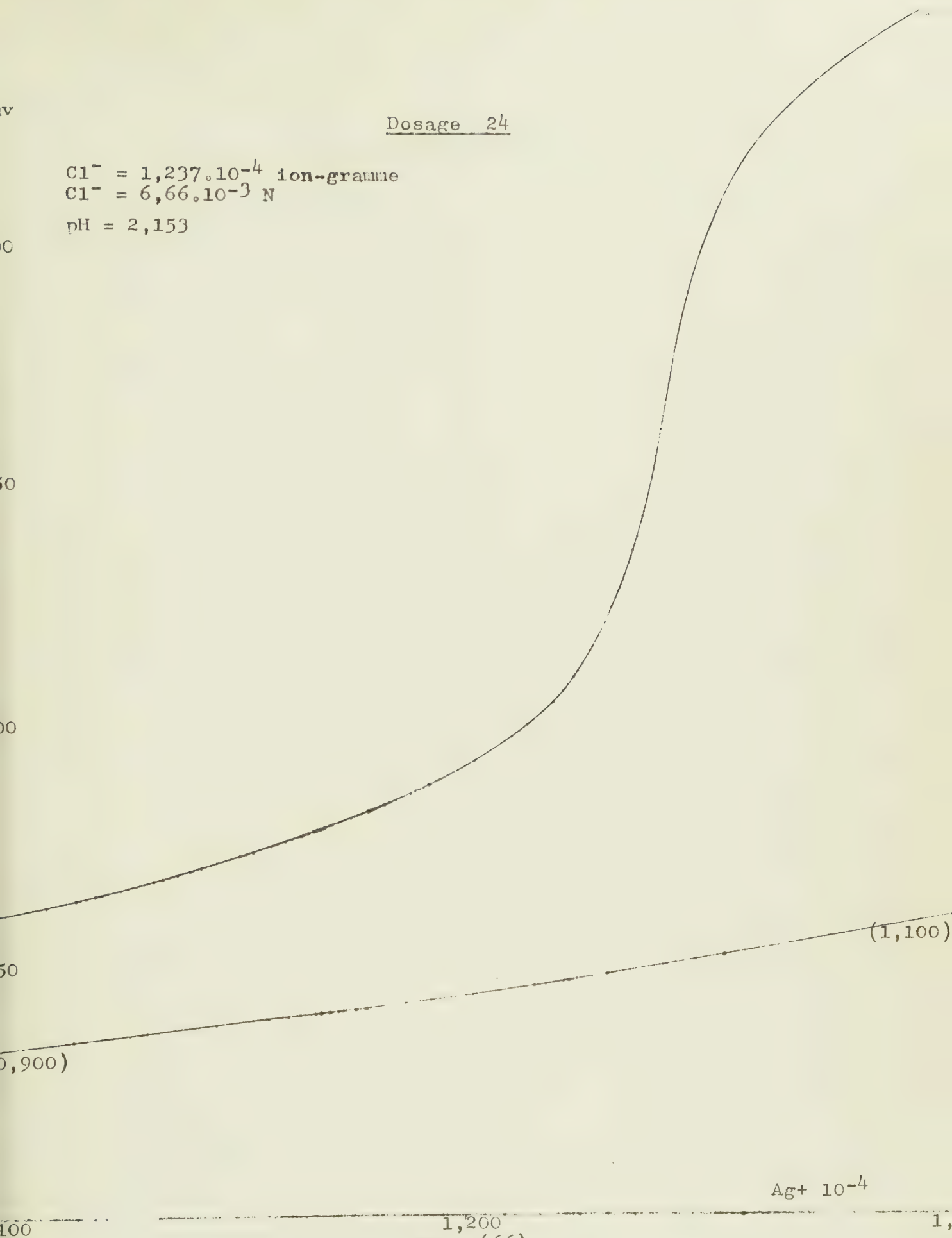
concentration = $6,66 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme Cl⁻

Dosage 24

$\text{Cl}^- = 1,237 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme

$\text{Cl}^- = 6,66 \cdot 10^{-3}$ N

pH = 2,153



1,200
Fig. (66)

-391-

$$\frac{10^{-5}}{4}$$

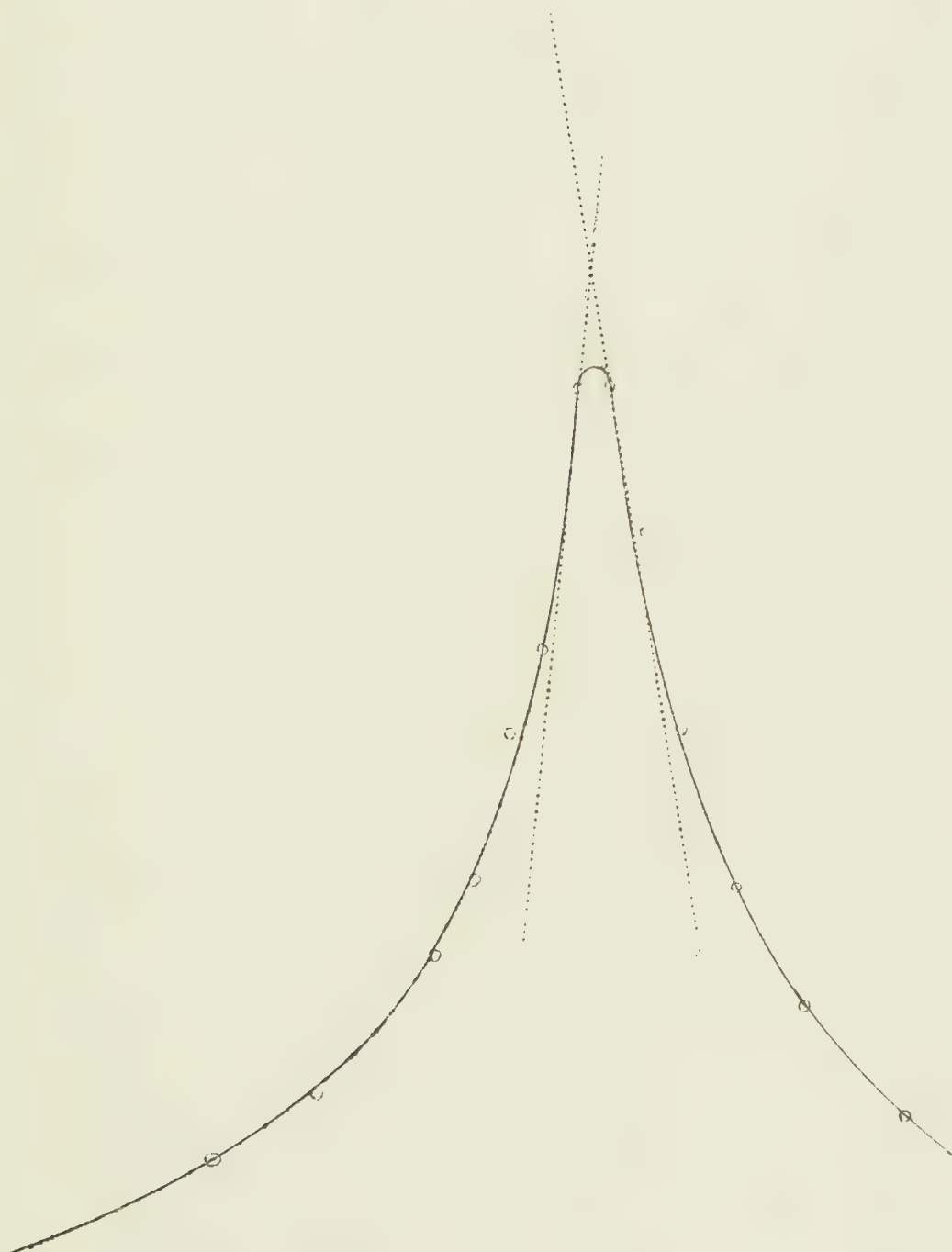
Dosage 24

Etude de la dérivée

$$\begin{aligned} \text{Cl}^- &= 1,237 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme} \\ [\text{Cl}^-] &= 6,66 \cdot 10^{-5} \text{ N} \end{aligned}$$

00

00



1.5746

90

-392-

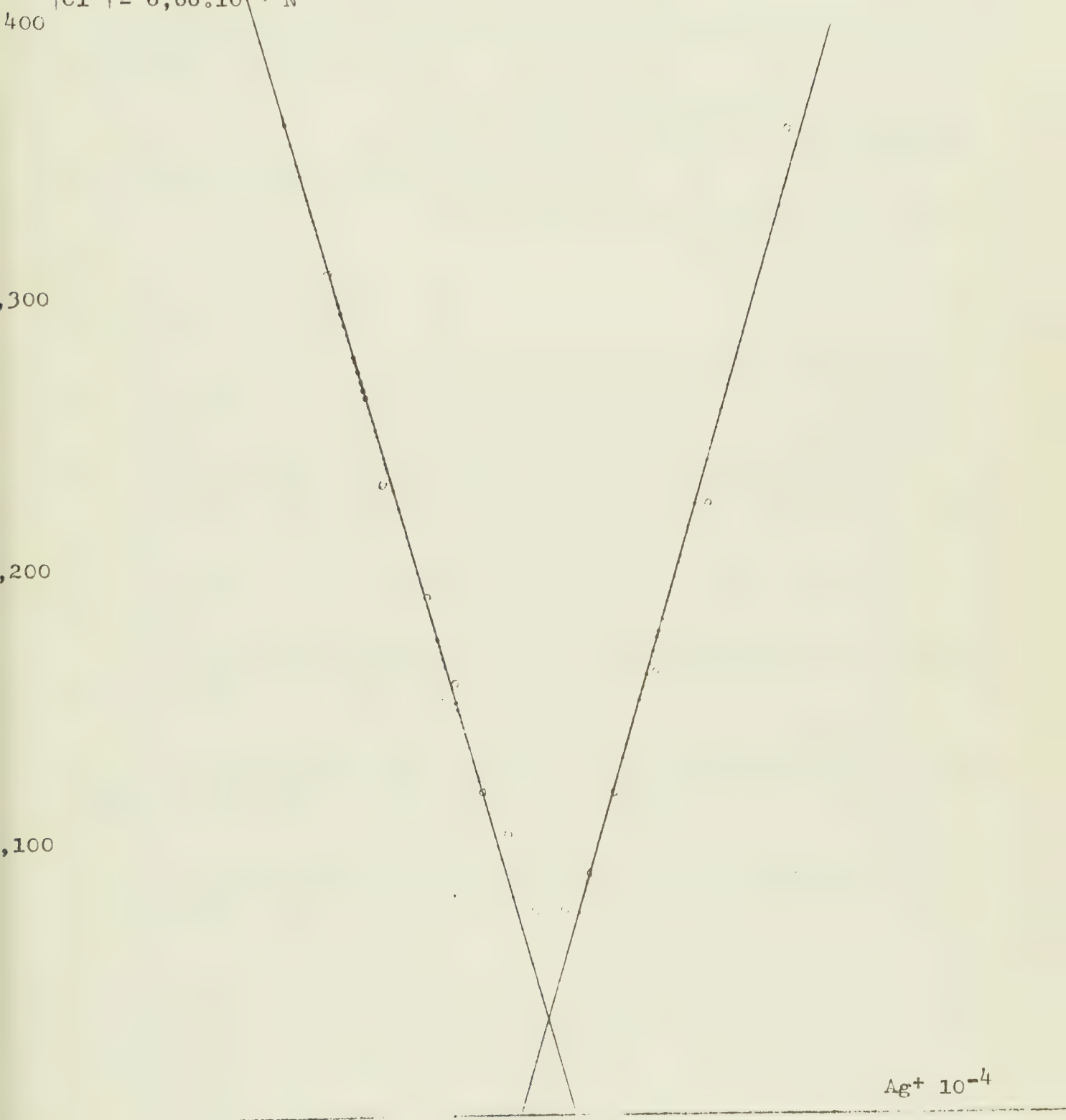
1

$$\frac{1}{y'} \cdot 4 \cdot 10^{-7}$$

Dosage 24

Etude de l'inverse de la dérivée

$\text{Cl}^- = 1,237 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme
 $|\text{Cl}^-| = 6,66 \cdot 10^{-4} \text{ N}$



1,240
Fig. (67)

Résultats : $MD = md = (1,2425 \pm 0,0025) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-
 $med = (1,244 \pm 0,0030) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Observations : 1) Le précipité obtenu est fin ; il se sédimente rapidement, mais se remet facilement en suspension par une simple agitation.

2) Les potentiels sont stables.

3) La courbe de dosage est très régulière fig. (66), et elle est symétrique, se reporter à la fig. (67), sur l'extrapolation de med , et fig 66 bis (MND).

4) Les résultats quantitatifs sont excellents.

CONCLUSIONS GENERALES.

En comparant ces différents dosages, tous effectués à une faible force ionique, on remarquera que :

1°) Les précipités ne sont plus colloïdaux en milieu acide, mais très dispersés, et facilement remis en suspension.

2°) Les potentiels se stabilisent aussi rapidement dans tous les cas.

3°) Les courbes de précipitation sont toutes régulières et symétriques.

4°) Tous les résultats sont aussi satisfaisants, et permettent un dosage à $1/1.000$ près, avec 10 cm^3 d'une solution Cl^- allant de $N/100$ à $N/1.000$.

En résumé, de bons dosages sont effectués aussi bien avec un précipité colloïdal qu'avec un précipité très fin, (précipité dont le critère d'identification est la facile remise en suspension par simple agitation de la solution).

L'acidification de la solution permet d'obtenir un précipité bien dispersé, mais sans avantage significatif par rapport à la solution neutre.

III°) INFLUENCE DE L'ORDRE DES MÉLANGES DES REACTIFS.

En pratique

a) Si la prise d'essai contient l'ion X^- , on utilise Ag^+ comme ion titrant ; inversement, si la prise d'essai contient l'ion Ag^+ , on utilisera comme ion titrant un des trois halogénures Cl^- , Br^- , I^- .

b) Lorsque l'on dose une solution halogénure par rapport à une solution Ag^+ , ou inversement, on a toute liberté de choix pour effectuer le dosage dans le sens $X^- \longrightarrow Ag^+$ ou $Ag^+ \longrightarrow X^-$.

Dans le premier cas, si l'on utilisait la prise d'essai comme ion titrant, il est bien évident que la sensibilité du dosage sera fortement diminuée, puisque pour pouvoir tracer toute la courbe de précipitation, la dose témoin de réactif contre laquelle s'effectuera le titrage, devra être au plus la moitié de la quantité approximativement connue de l'ion précipitant, de la prise d'essai ; il faudrait que les avantages de l'inversion du dosage soient considérables par rapport au dosage direct, pour qu'une telle méthode puisse être envisagée.

Dans le deuxième cas, il est facile de prévoir des volumes de solution suffisants, pour que le choix de l'ordre du mélange des réactifs ne dépende que de la connaissance du sens du mélange des réactifs qui donne les dosages les plus satisfaisants.

Pour déterminer l'ordre de mélange préféré, tout au moins dans le cas du dosage des chlorures, deux dosages ont été effectués, le dosage 15, qui est un dosage Cl^- par Ag^+ , et le dosage 17, qui est le dosage inverse ; ces deux dosages ont été effectués à faible force ionique et à un pH voisin de 6.

1°) Dosage Cl^- par Ag^+ .

Dosage 15.

Prise d'essai = $(1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Concentration = $6,66 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

Résultats : MD = md = $(1,0025 \pm 0,0025) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-

MED = $(1,0015 \pm 0,001) \cdot 10^{-4}$

med = $(1,0005 \pm 0,005) \cdot 10^{-4}$

Observations : Ce dosage a déjà été étudié précédemment avec la force ionique ; on rappellera que le précipité est colloïdal et les potentiels stables en quelques minutes ; les résultats quantitatifs sont excellents.

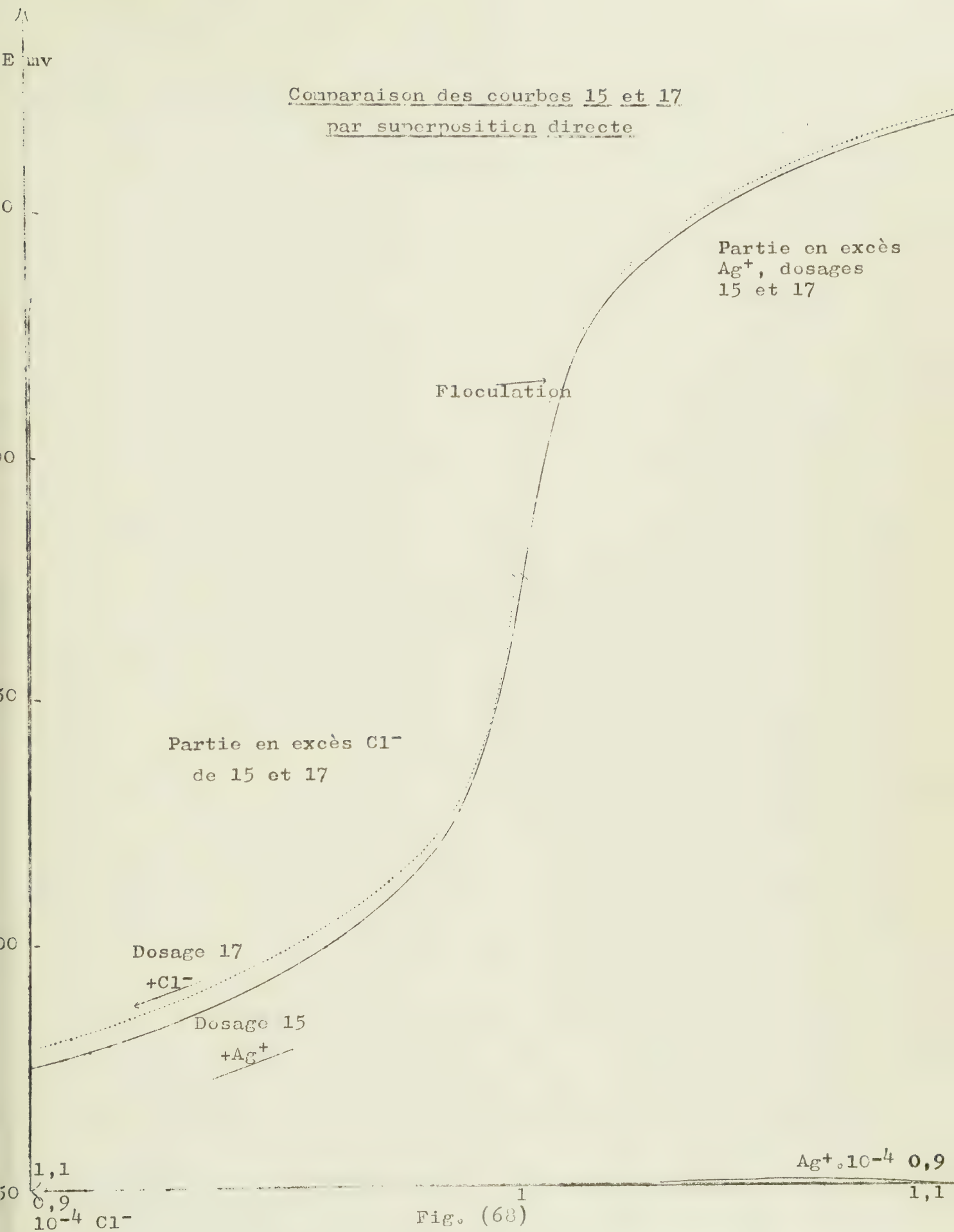


Fig. (68)

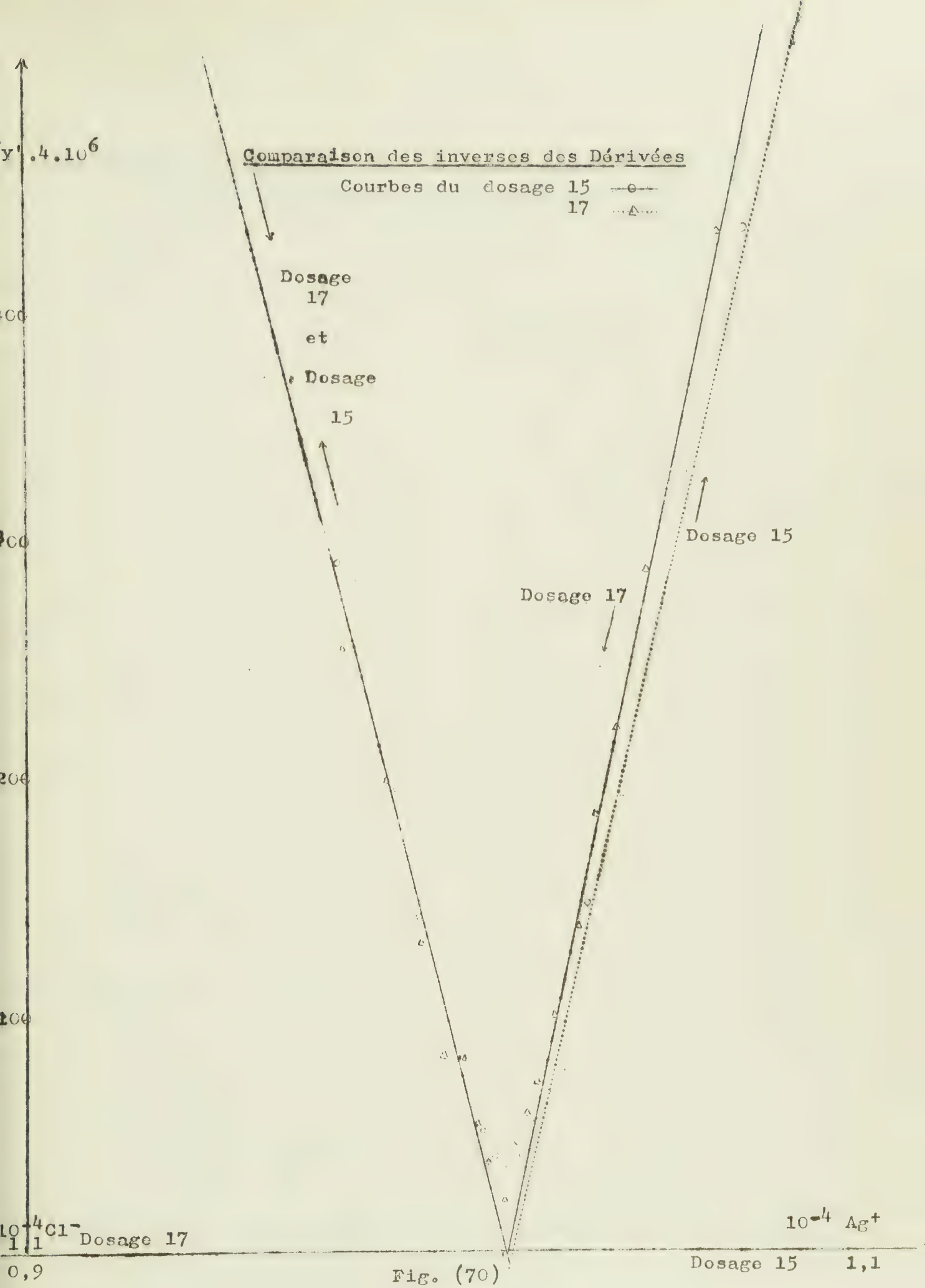


Fig. (70)

mv

Comparaison des débuts de courbes et des fins de courbes

Superposition à la courbe 15 de la courbe 17
après rotation de 180° autour du point équivalent

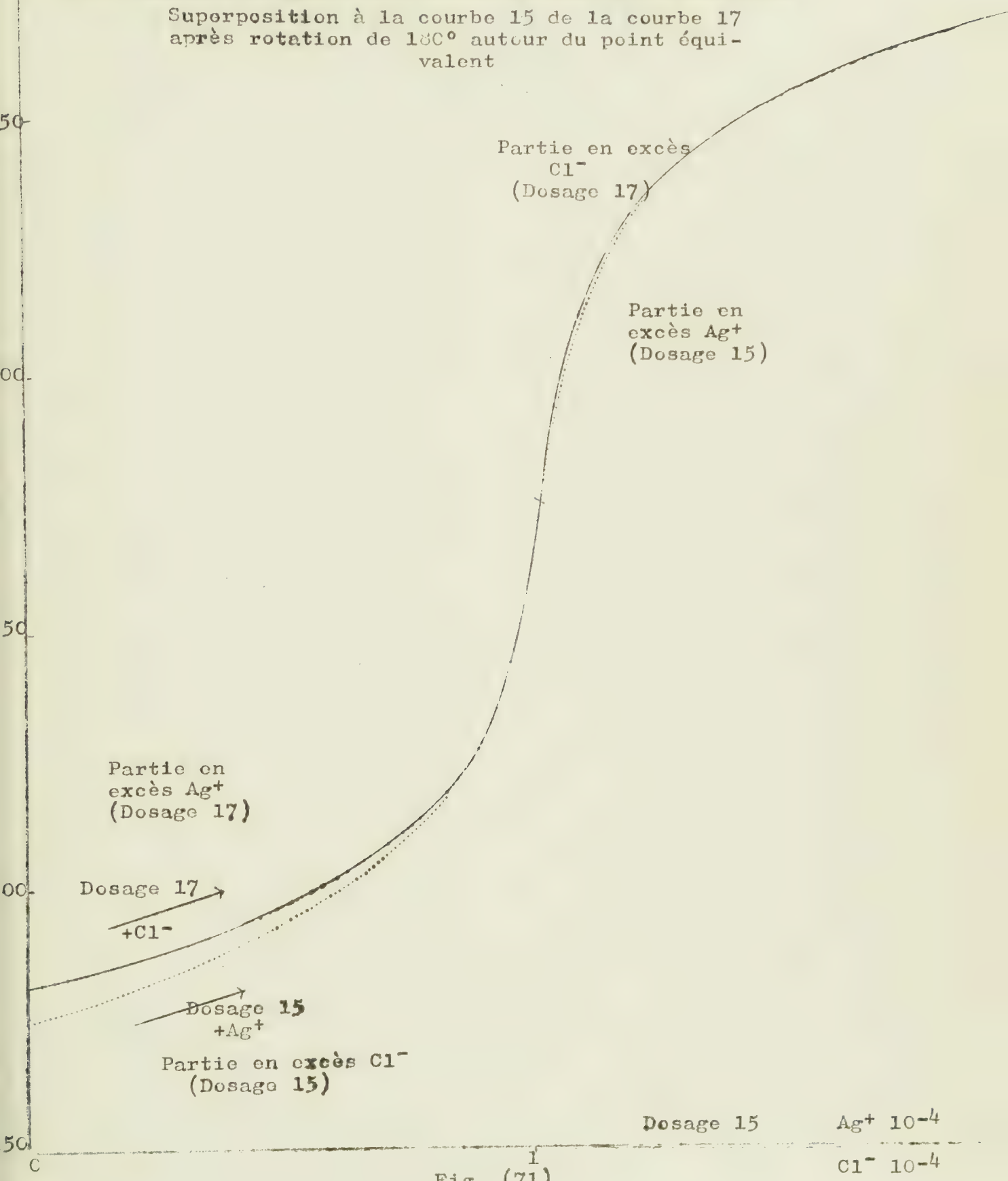


Fig. (71)

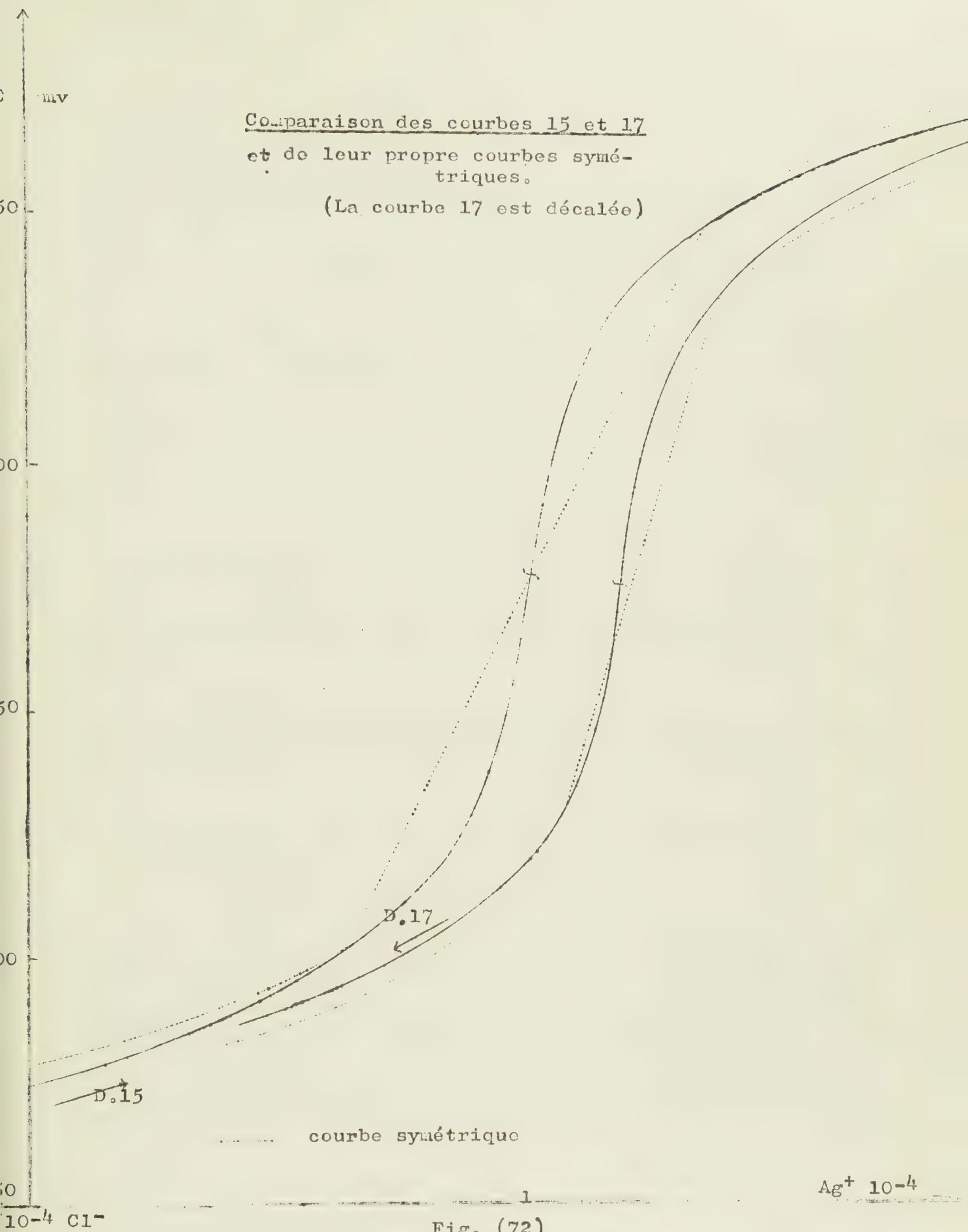


Fig. (72)

2°) Dosage Ag^+ par Cl^- .

Dosage 17.

Prise d'essai = $(1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Ag^+
concentration = $6,66 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme Cl^-

Résultats = MD = md = $(1,000 \pm 0,0013) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Ag^+
MED = $(1,000 \pm 0,010) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Ag^+
med = $(0,9995 \pm 0,0030) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Ag^+

Observations : 1) Le précipité, qui est d'abord colloïdal, floccule avant le point équivalent ; le liquide surnageant avant le point équivalent est limpide.

2) Les potentiels sont stables.

Le potentiel équivalent expérimental est compris entre +263,4 et +273,8 mv.

3) La courbe de précipitation semble régulière.

4) Les résultats sont excellents.

3°) Comparaison du dosage Cl^- par Ag^+ et du dosage inverse.

A première vue, les deux dosages ont des caractéristiques identiques, et il semble qu'il y ait toute liberté de choisir selon les circonstances, le dosage Cl^- par Ag^+ , ou le dosage inverse.

Dependant, si l'on fait une comparaison minutieuse des deux dosages, on remarquera, certains détails, dans les courbes de précipitation, qui conduisent à préférer le dosage Cl^- par Ag^+ , au dosage inverse.

Pour cela, on se reportera aux fig. (68) (69) (70) (71) et (72), qui nous permettent les conclusions suivantes :

a) Influence de l'état du précipité.

Dans le dosage 15, le précipité reste colloïdal tout au long du dosage ; mais dans le dosage 17, on remarquera que bien qu'il y ait flocculation, celle-ci ne produit pas de modification dans la courbe de titrage : donc, en ce point, il n'y a eu ni libération ni adsorption par le précipité, d'un excès d'ions Ag^+ , ou Cl^- ; il y avait donc autant d'ions adsorbés Cl^- que Ag^+ , c'est-à-dire que nous étions en présence du point isoélectrique ; ce point isoélectrique, se produisant en léger excès d'ions Ag^+ montre que l'ion Cl^- est légèrement plus adsorbable que l'ion Ag^+ , ce que nous avait laissé pressentir l'étude générale de la précipitation.

Par contre, dans le dosage 15, le fait d'avoir initialement débuté dans un milieu en excès d'ions Cl^- , avait stabilisé les micelles d'halogénure d'argent, avec leur charge négative d'ions Cl^- ; l'addition des ions Ag^+ , moins adsorbables que les ions Cl^- , n'a donc pas provoqué de remaniement important de la structure du précipité, sans pour cela que les ions Cl^- soient dissimulés à la précipitation, puisque les résultats quantitatifs ont été excellents.

b) Comparaison directe des courbes de titrage.

Cette comparaison est faite dans la fig. (68), dans laquelle les courbes 15 et 17 ont été superposées directement ; dans la fig. (71), dans laquelle la courbe 17 a subi une rotation de 180° au tour du point équivalent, ce qui permet de tenir compte de l'effet de dilution ; enfin sur la fig. (72), où chacune des courbes 15 et 17 est superposée à sa propre courbe symétrique, obtenue par une rotation de 180° (les courbes 15 et 17 étant décalées cependant pour en faciliter l'examen).

- La courbe 17 varie plus rapidement aux environs du point équivalent que la courbe 15, d'après la fig. (68). De plus, les deux courbes ne sont superposables que lorsque la solution contient un excès notable d'ions Ag^+ ; les potentiels équivalents expérimentaux sont cependant identiques, ainsi que les points équivalents de ces dosages.

- Si l'on compare, fig. (71), la courbe de précipitation du dosage 15 avec la courbe 17, qui a été soumise à une rotation de 180° , autour du point équivalent, les points équivalents étant superposés, on remarque que les deux courbes sont presque entièrement superposables, lorsque le dosage 15 est en excès d'ions Ag^+ et le dosage 17 en excès d'ions Cl^- ; seule différence, un très léger décalage à l'approche du point équivalent ; la superposition est encore possible pour une partie des courbes de précipitation, excès ions Cl^- pour le dosage 15, excès ions Ag^+ pour le dosage 17. Notons dans ce cas, du fait de la rotation d'une des courbes, que l'effet de dilution a été supprimé.

- En se reportant à la fig. (72), dans laquelle chaque courbe de dosage, 15 ou 17, est superposée à sa courbe symétrique, on observe que seule la courbe 15 est une courbe symétrique ; par conséquent, dans la fig. (71), étudiée au paragraphe précédent, c'est le dosage 17, dans sa partie en excès d'ions Ag^+ , qui s'écartait de la courbe de précipitation 15 plus symétrique, et donc plus conforme à la courbe théorique de précipitation.

4°) Interprétation.

On remarque qu'en excès d'ions Ag^+ , les courbes des

dosages 15 et 17 sont exactement superposables ; par conséquent, les ions Ag^+ doivent diffuser librement de la solution, vers le précipité, et inversement.

Les deux courbes se superposent également pour les zones qui contiennent un léger excès d'ions Cl^- : on se reportera aux courbes des précipitations des dérivées et des inverses des dérivées.

Par contre, alors que dans le dosage 15 (Cl^- par Ag^+) la courbe de titrage est symétrique par rapport au point équivalent, on note dans le dosage inverse (dosage 17), que les potentiels, à l'approche du point équivalent, ont des valeurs plus élevées, phénomène très visible sur la courbe de précipitation, sur la courbe de la dérivée, et sur la courbe de l'inverse de la dérivée. Si l'étude de l'inverse de la dérivée montre que le phénomène est régulier, celle de la dérivée montre, cependant, que la courbe de précipitation est dissymétrique à l'approche du point équivalent ; de plus, la forme de la ~~somme~~ de la dérivée montre que le retard qui s'est produit dans les variations de potentiel, est rattrapé très rapidement au point équivalent. Ce phénomène n'est pas lié directement à la floculation qui se produit antérieurement ; de plus, les potentiels n'ont pas montré d'instabilité notable.

Enfin, on note dans le dosage 17, que lorsque la concentration en excès des ions Cl^- devient importante, les potentiels mesurés sont plus élevés, que pour les points correspondants du dosage inverse. Ce phénomène doit être relié à la moins rapide pénétration des ions Cl^- dans le précipité, qui de plus est floculé.

CONCLUSION.

Bien que les différentes méthodes de dosage qui ont été utilisées, donnent pratiquement les mêmes résultats, (pour les dosages 15 et 17), une étude détaillée des courbes de précipitation, montre que le dosage Cl^- par Ag^+ donne une précipitation plus régulière que le dosage inverse.

) DOSAGES DES CHLORURES AUX GRANDES DILUTIONS.

D'après le produit de solubilité de ClAg , il ne peut y avoir de point équivalent, que si la concentration initiale des ions Cl^- est supérieure à $\sqrt{P_{\text{ClAg}}}$; classiquement $P_{\text{ClAg}} = 1,249 \cdot 10^{-4}$, mais pratiquement, comme nous le verrons dans cette étude, P_{ClAg} peut atteindre $3 \cdot 10^{-10}$.

Dans ces conditions, nous considérons comme des dilutions très grandes, les concentrations initiales en ions Cl^- comprises entre 1.10^{-5} et 1.10^{-4} Cl^- ion-gramme par litre. Nous montrerons qu'il est possible de réaliser ces dosages à des concentrations inférieures à 10^{-4} , qui d'après SHINER et MORRIS (251) seraient pourtant la dilution limite dosable des chlorures.

Les dosages ou essais de dosages, seront effectués pour les concentrations initiales suivantes :

- 1) 1.10^{-5} ion-gramme Cl^- par litre
- 2) 2.10^{-5} ion-gramme Cl^- par litre
- 3) 4.10^{-5} ion-gramme Cl^- par litre
- 4) 10.10^{-5} ion-gramme Cl^- par litre.

Dans le premier cas, il n'y aura pas de précipitation, lorsque la quantité d'ions Ag^+ ajoutés, est égale à la quantité d'ions Cl^- initialement présente, car il ne peut y avoir de point équivalent.

Dans le deuxième cas, le dosage qui sera effectué en force ionique élevée, révélera une instabilité des potentiels, qui s'oppose à la réalisation du dosage par les méthodes classiques, tant que la zone du point équivalent n'est pas atteinte.

Dans le cas suivant, troisième cas, toujours effectué en force ionique élevée, il y aura encore retard dans la précipitation et instabilité du potentiel tant que le point équivalent ne sera pas atteint.

Enfin, à la concentration de 10.10^{-5} , quatrième cas, des dosages seront effectués d'abord en faible force ionique, puis en force ionique élevée, en pH neutre, ou en milieu SO_4H_2 ; on verra ainsi que SO_4H_2 est l'adjuvant qui permet à l'argentopotentiométrie de réaliser les meilleurs dosages, même aux concentrations limites en ions Cl^- .

Les observations qui auront ainsi été faites dans l'étude du dosage des chlorures aux grandes dilutions, se révéleront au cours d'autres dosages effectués à d'autres dilutions, ou sur d'autres halogénures, comme étant généralisables à tous les dosages d'argentopotentiométrie, des halogénures.

I°) DOSAGES EFFECTUES A LA CONCENTRATION 1.10^{-5} ION-GRAMME Cl^- PAR LITRE.

A cette concentration, il ne peut être obtenu le point équivalent, puisque la concentration initiale en ions Cl^- est inférieure à la racine carrée du produit de solubilité du chlorure d'argent : $|\text{Cl}^-| \sqrt{K_{\text{ClAg}}}$

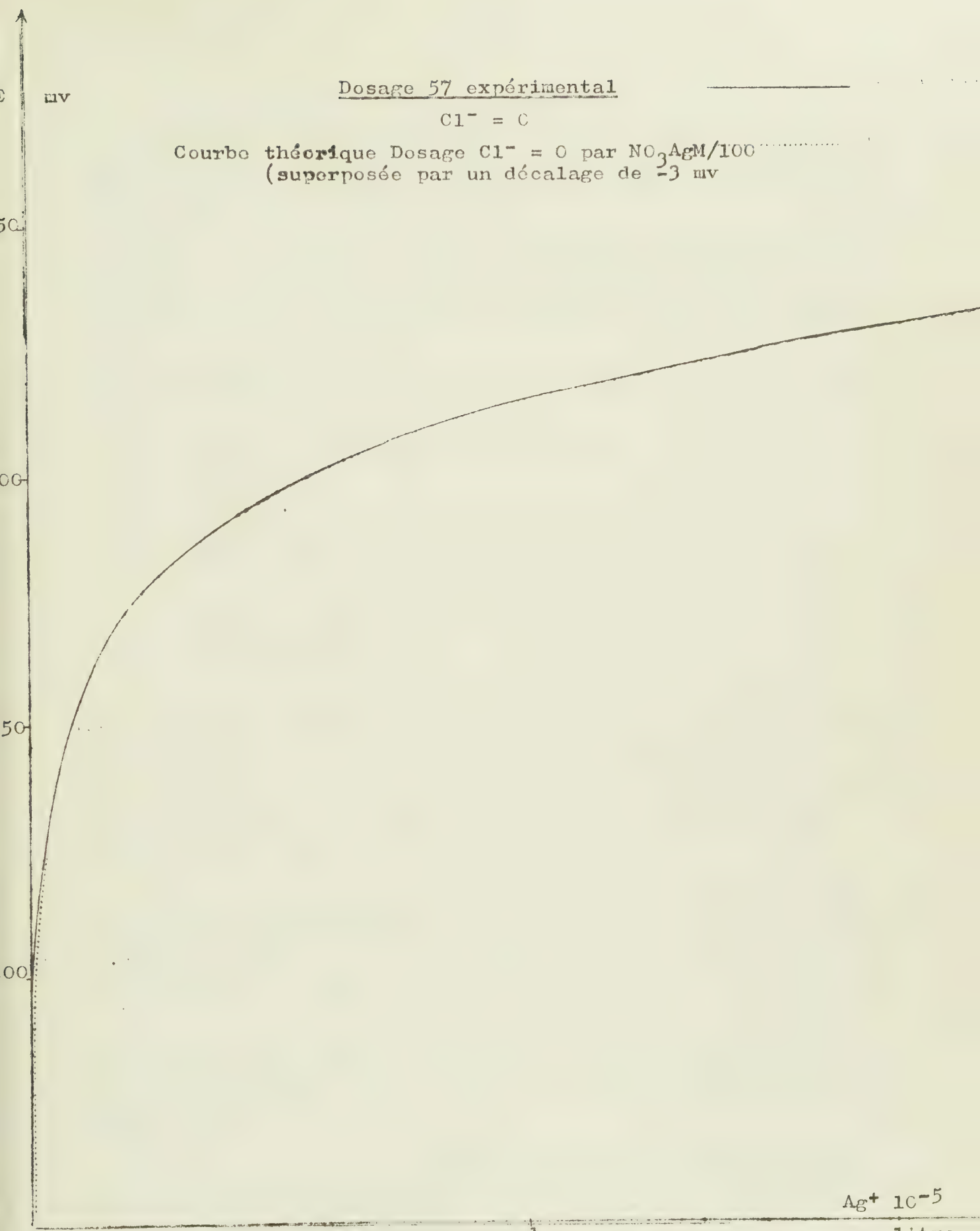


Fig. (73)

Cependant, il est intéressant de rapprocher les dosages qui sont effectués dans ces conditions, avec celui que l'on peut effectuer sur un solvant identique, en particulier à même force ionique, mais sans ions Cl^- .

Aussi, le premier dosage, le dosage 57, qui est étudié dans les lignes suivantes, est effectué sur une solution dans laquelle $[\text{Cl}^-] = 0$; puis les dosages 58 et 59 seront décrits, avec une prise initiale de chlorure tel que $\text{Cl}^- = 1.10^3$, puis comparés au dosage 57.

La comparaison portera sur la forme des courbes, la stabilité des potentiels.

1°) Courbe de titrage avec $[\text{Cl}^-] = 0$

Dosage 57.

Prise d'essai = ion-gramme $\text{Cl}^- = 0$
Volume initial = 10 cm³
Concentration initiale = $[\text{Cl}^-] = 0$
= ion-gramme $\text{Cl}^- = 0$
Ions étrangers = $\text{NO}_3\text{K N}/10$
Solvant = H_2O
Force ionique =
Température = 17°8 C

Observations : 1) Lorsque l'électrode est immergée dans le solvant pur, c'est-à-dire sans ions Ag^+ , les potentiels évoluent nettement; entre la 9ème et la 10ème minutes après la fin de l'agitation qui a suivi l'immersion de l'électrode, le potentiel passe de +196,8 à +197,2, soit une variation de 0,4 mv/mi-nute. Nous remarquons de plus, que le potentiel va croissant comme si l'électrode d'argent fournissait des ions Ag^+ à la solution ; cette observation est de portée générale.

Les premiers points de la courbe 73, ont ensuite des potentiels très stables entre 1.10^{-7} et 4.10^{-7} Ag^+ ; une légère instabilité est à noter entre 4.10^{-7} et 8.10^{-7} ; par la suite, tous les potentiels sont stables, (c'est-à-dire que la variation de potentiel est au maximum de 0,1 mv par minute, dès la deuxième et la troisième minute suivant la fin de l'agitation.

2) Si l'on se reporte à la fig. (73), sur laquelle sont figurées, à la fois la courbe expérimentale et la courbe théorique, nous observons la parfaite régularité de la courbe expérimentale, superposable presque totalement à la courbe théorique.

Cependant, courbe expérimentale et courbe théorique sont très nettement différentes dans leur début : la courbe théorique part évidemment de $-\infty$, tandis que

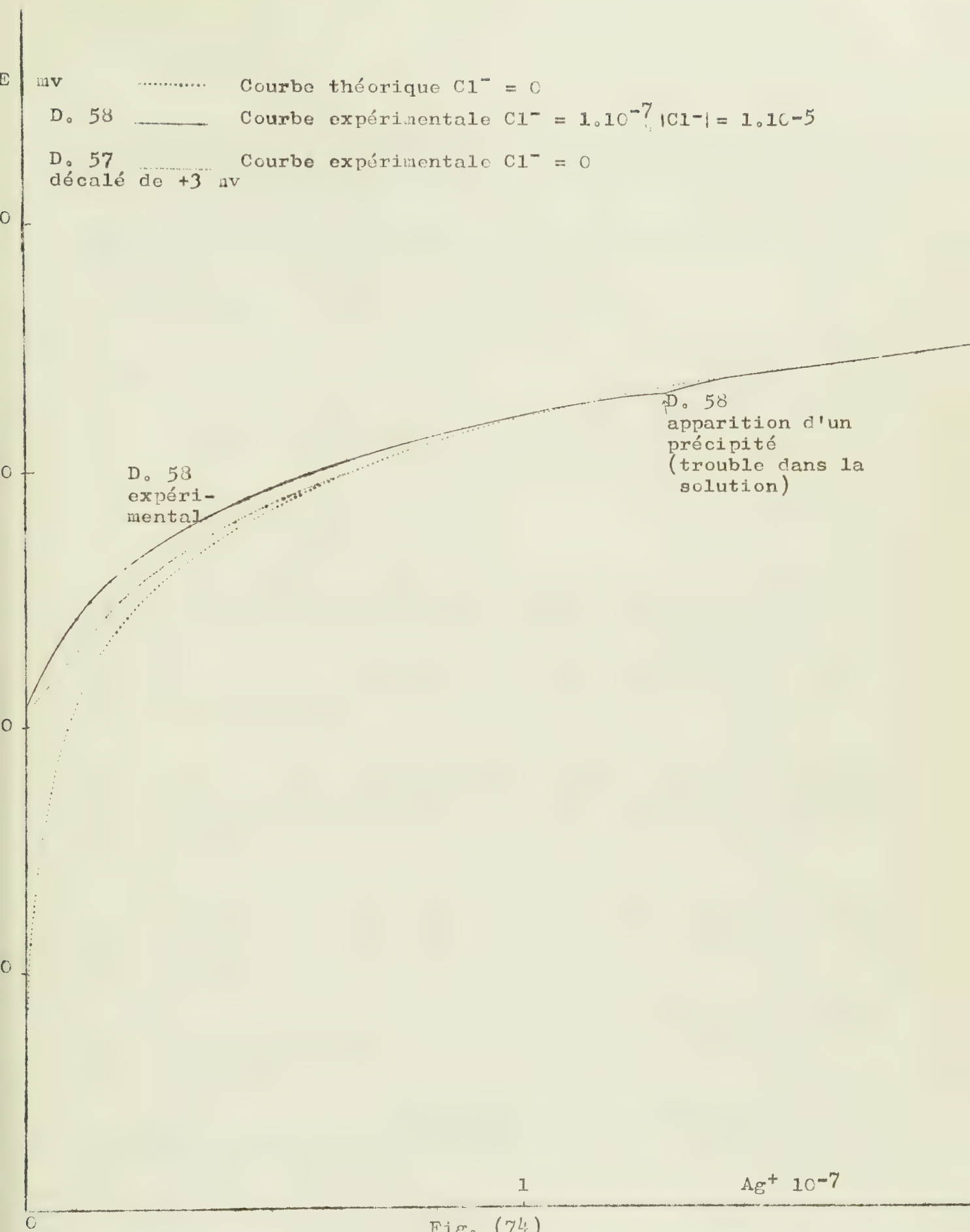


Fig. (74)

la courbe expérimentale débute avec le potentiel de +196,8 mv (se reporter à la fig. (73)) ; les deux courbes ne sont superposables qu'à partir de la valeur $6 \cdot 10^{-8} \text{ Ag}^+$, qui correspond dans la courbe expérimentale avec la stabilisation des potentiels.

Ce phénomène de superposition des courbes expérimentales et théoriques, concordant avec une stabilisation des potentiels sera également rencontré dans tous les dosages.

2°) Courbe de titrage avec $\text{Cl}^- = 1 \cdot 10^{-5}$.

Deux dosages sont rapportés dans ces conditions : les dosages 58 et 59.

Prise d'essai = 3,545 $\text{Cl}^- = 1 \cdot 10^{-7}$ ion-gramme Cl^-

Volume initial = 10 cm^3

Concentration initiale = 0,35 mg/litre

= $1 \cdot 10^{-5}$ ion-gramme Cl^-

Ions étrangers = $\text{NO}_3\text{K N}/10$

Solvant = H_2O

Force ionique =

Température = 17,8°C

Observations : 1) Les potentiels sont d'abord instables, variant de 0,1 à 0,2 mv par minute, jusqu'à $7 \cdot 10^{-8} \text{ Ag}^+$ au potentiel +256 mv ; ils sont très stables par la suite.

2) La courbe de précipitation est très régulière ; elle se superpose à la courbe théorique, $\text{Cl}^- = 0$ à partir de la valeur $1,1 \cdot 10^{-7}$, correspondant au potentiel de +264,8 mv. fig. (74).

On observa cependant un léger accident dans la courbe pour la valeur $1,3 \cdot 10^{-7}$; ce point pourrait être négligé s'il ne correspondait à l'apparition d'un léger trouble dans la solution, donc à une précipitation. Le précipité qui apparaît alors correspond à un produit de solubilité de $1,3 \cdot 10^{-10}$.

En fin de dosage, après 48 heures, on a remarqué, qu'effectivement un très léger précipité s'était sédimenté au fond du tube de titrage ; il est d'une extrême finesse et un simple mouvement de rotation imprimé au tube, suffit à le remettre en suspension.

Bien que le point équivalent ne puisse exister, il est évident qu'en élevant suffisamment la concentration des ions Ag^+ , il est possible de voir le produit de solubilité respecté.

3) Le départ de la courbe de titrage se fait pour une valeur bien déterminée, qui est de +200,6 mv, alors que théoriquement la courbe devrait être superposable à la courbe théorique $\text{Cl}^- = 0$, partant de - 60.

Dosage 58

Courbes théoriques selon différents produits de solubilité.

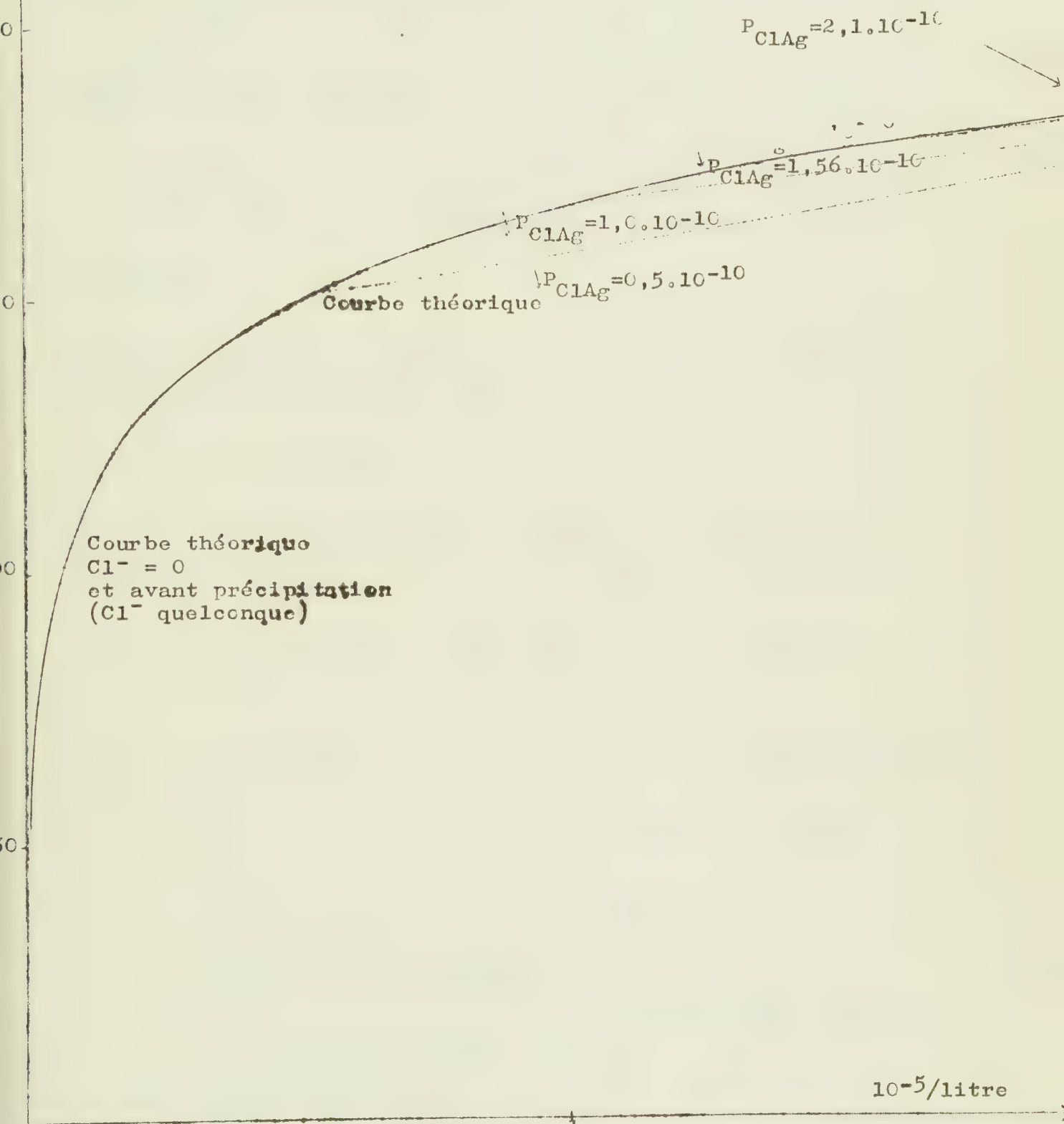


Fig. (75)

Aussi, nous remarquons que la courbe de titrage avant précipitation est très nettement au-dessus de la courbe théorique $\text{Cl}^- = 0$. Les deux courbes se rejoignent lorsque se manifeste le début d'une précipitation.

Ce décalage de la courbe expérimentale et de la courbe théorique sera encore plus important dans les dosages qui ont été effectués, toujours en milieu $\text{NO}_3\text{K N}/10$, avec des concentrations plus élevées en ions Cl^- .

La courbe théorique de précipitation, selon diverses valeurs données à P_{ClAg} , est représentée sur la fig. (75). On remarquera la forme linéaire initiale des courbes au début de la précipitation.

CONCLUSION.

1°) Courbe expérimentale et courbe théorique sont parfaitement superposables, sauf dans leur partie initiale, pour les concentrations pratiquement nulles en ions Ag^+ , et pour lesquelles l'électrode d'argent semble libérer des ions Ag^+ .

2°) Les potentiels sont quelque peu instables pour des concentrations inférieures à $7 \cdot 10^{-8}$.

3°) Enfin, l'apparition du précipité se manifeste dans la solution, par la formation d'un trouble, coïncidant avec un léger accident sur la courbe de précipitation; le précipité apparaît pour la valeur théorique de $1,3 \cdot 10^{-10}$ pour P_{ClAg} .

II°) DOSAGES EFFECTUES A LA CONCENTRATION $2 \cdot 10^{-5}$ ION-GRAMME Cl^- PAR LITRE.

A cette concentration, un point équivalent est théoriquement possible pourvu que le produit de solubilité soit inférieur (ou égal) à $4 \cdot 10^{-10}$.

A cette concentration, le dosage 61 a été effectué:

Dosage 61.

Prise d'essai = $7,1 \mu \text{Cl}^- = 2 \cdot 10^{-7}$ ion-gramme Cl^-

Volume initial = 10 cm^3

Volume au point équivalent = $10,2 \text{ cm}^3$

Concentration initiale = $0,71 \text{ mg/litre Cl}^-$

= $2 \cdot 10^{-5}$ ion-gramme/litre Cl^-

Ions étrangers = $\text{NO}_3\text{K N}/10$

Solvant = H_2O

Force ionique =

Température = 17°C .

mv

Dosage 61

$\text{Cl}^- = 2 \cdot 10^{-7}$

$|\text{Cl}^-| = 2 \cdot 10^{-5}$

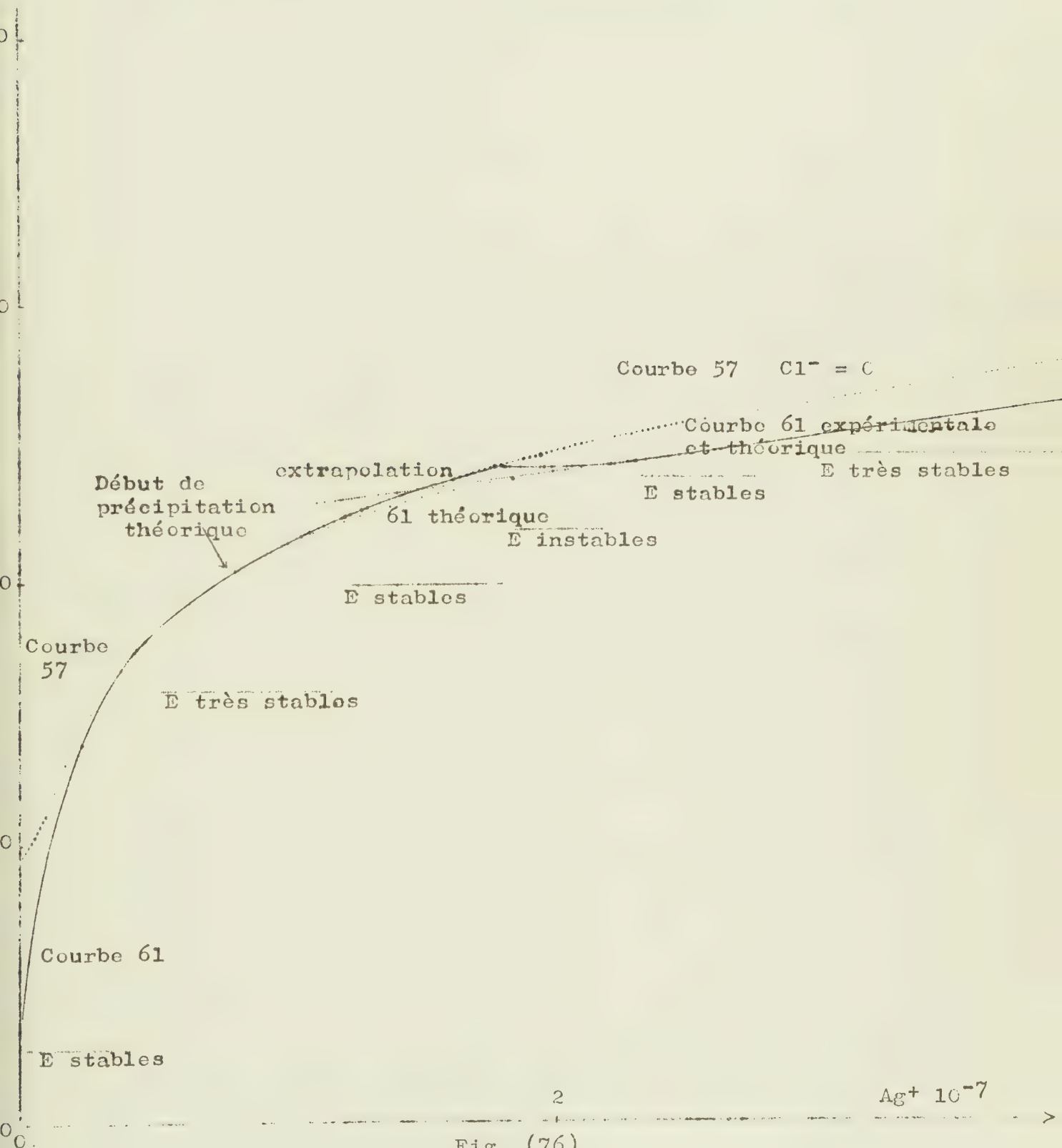


Fig. (76)

E
mv

Dosage 61

$$Cl^- = 2 \cdot 10^{-7}$$

$$|Cl^-| = 2 \cdot 10^{-5}$$

$$T = 18^{\circ}6$$

Courbe expérimentale

Courbes théoriques
ou extrapolation

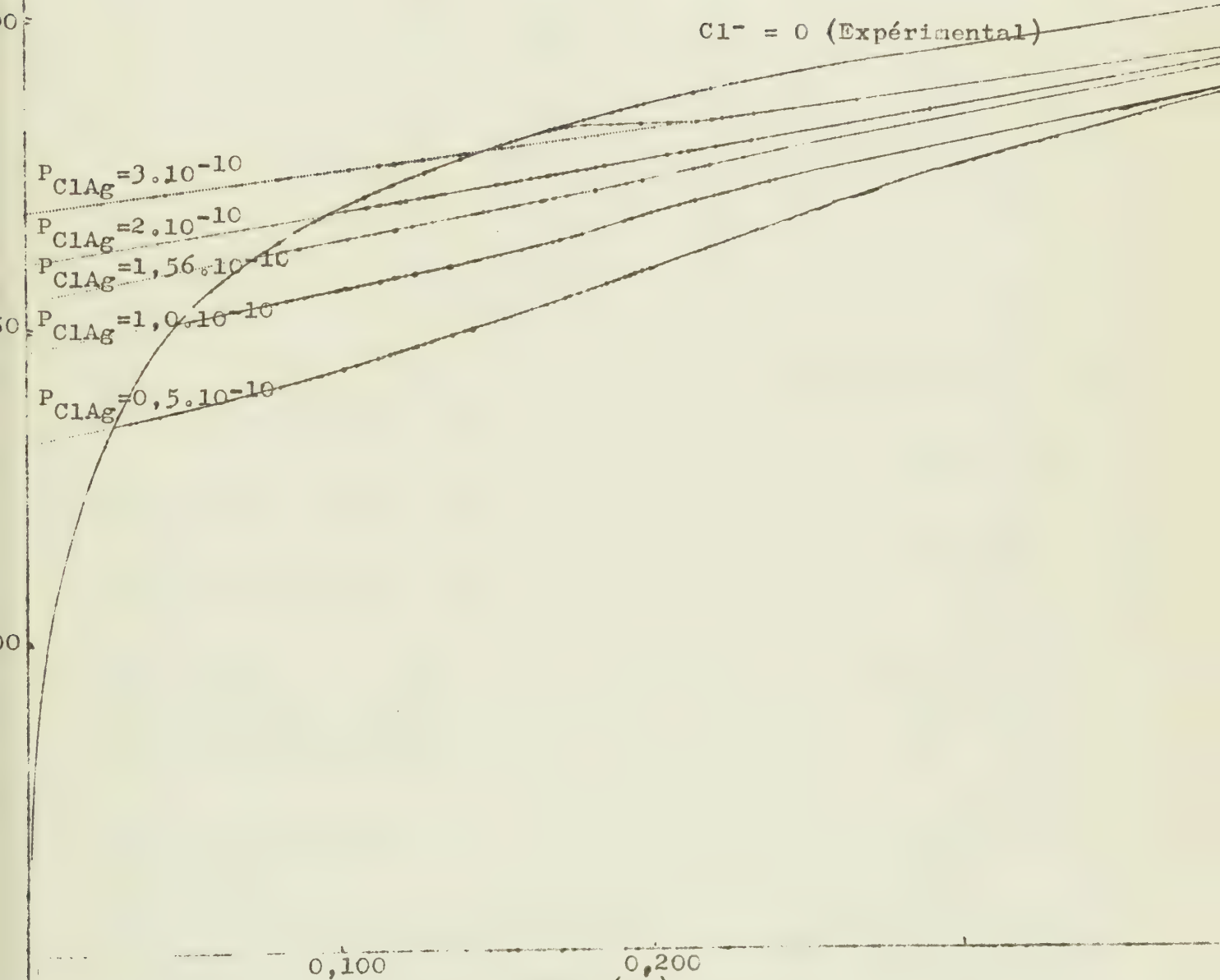


Fig. (7')

Potentiels au voisinage du point équivalent après 5 minutes de repos.

$Ag^+ \cdot 10^{-6}$	E mv	$\Delta E mv$
0,130	+264,8	
0,140	+266,4	1,6
0,150	+268,2	1,8
0,160	+269,6	1,4
0,170	+270,8	1,2
0,180	+271,7	0,9
0,190	+271,6	0,1
0,200	+271,3	0,3
0,210	+271,7	0,4
0,220	+272,3	0,6
0,230	+273,1	0,8
0,240	+273,8	0,7
0,250	+274,4	0,6
0,260	+275,2	0,8
0,270	+276,0	0,8
0,280	+276,7	0,7

Observations : 1) Les potentiels sont très stables jusqu'à $1,1 \cdot 10^{-7}$, correspondant au potentiel +260 mv. Les potentiels sont stables ensuite, variation de 0,1 mv/minute.

Les potentiels sont à nouveau instables entre $0,190 \cdot 10^{-6}$ et $0,220 \cdot 10^{-6} Ag^+$ soit entre les potentiels de +271,6 mv et +272,3 mv.

Les potentiels redeviennent stables, et même très stables, à partir de $0,360 \cdot 10^{-6} Ag^+$, ce qui correspond au potentiel de +282 mv.

2) En se reportant à la fig. (76), il est possible de comparer la courbe $Cl^- = 0$, à la courbe du dosage 61 ; sur cette courbe sont également précisé, les zones de stabilité des potentiels, le début de précipitation théorique, ainsi que l'extrapolation de la courbe de précipitation, à partir des points dont les potentiels sont stables.

Le départ des courbes 57 et 61, est nettement différencié puisque le potentiel de départ est de +196,8 pour la courbe $Cl^- = 0$, et +164,0 mv pour le dosage 61.

Les potentiels sont très stables, ou stables, lorsque les deux courbes sont superposables ; lorsque la courbe 61 décroche de la courbe 57, les potentiels deviennent instables : à partir de ce moment là, les potentiels gardent une valeur à peu près constante, jusqu'à ce que soit atteinte une autre courbe régulière, correspondant à la courbe théorique de précipitation du dosage 61.

3) Si l'on compare la courbe expérimentale, aux courbes théoriques, fig. (76), qui ont été tracées en fonction des valeurs qui peuvent être envisagées pour le produit de solubilité de ClAg , on observe la superposition totale de la courbe expérimentale et de la courbe théorique $P_{\text{ClAg}} = 3 \cdot 10^{-10}$, en effectuant un décalage de potentiel de -11 mv.

Le décalage de potentiel, peut être expliqué par l'influence des facteurs : force ionique élevée et potentiel de jonction.

La superposition des deux courbes de précipitation, théorique et expérimentale, est possible à 18°C, pour un produit de solubilité égal à $3 \cdot 10^{-10}$, valeur très nettement supérieure au chiffre généralement admis par différents auteurs, pour des températures de cet ordre ; il est vrai que ces déterminations ont été faites par d'autres méthodes, probablement moins sensibles, et sur des précipités vieillis.

La superposition de ces deux courbes montre également, que la détermination de la quantité initiale Cl^- , peut être déterminée par la méthode des potentiels équivalents repérés. Selon cette méthode, la difficulté est de déterminer la valeur du potentiel équivalent à une telle concentration, puisque la courbe est en réalité une droite qui ne présente pas de point d'inflexion ; si l'on prend comme valeur de ce potentiel équivalent, le chiffre de +270 mv, chiffre approximatif, déterminé à l'aide des dosages effectués à la concentration $1 \cdot 10^{-3}$, et dans les mêmes conditions expérimentales, le point équivalent est déterminé avec une erreur de -45 % ; si l'on tient compte que les potentiels expérimentaux sont décalés de -11 mv, par rapport aux potentiels théoriques, et si l'on prend comme potentiel équivalent, pour $P_{\text{ClAg}} = 3 \cdot 10^{-10}$, la valeur théorique de 283 mv et la valeur correspondante expérimentale, 272 mv, étant donné le retard à la précipitation, on observe au potentiel voisin de +272 mv, une zone d'incertitude qui va de -20 % à +20 % du point équivalent : cette méthode n'est donc pas satisfaisante.

Par contre, la superposition des courbes expérimentales et théoriques, montre que la méthode du début de précipitation par extrapolation, D.E.P., est correcte, puisque la quantité initiale d'ions Cl^- est comprise entre $1,97 \cdot 10^{-7}$ et $2,03 \cdot 10^{-7}$, soit avec une précision de l'ordre de 1,5 %. La seule difficulté est de déterminer une valeur exacte pour le produit de solubilité : on peut dans une série d'expériences préliminaires, calculer la valeur de ce produit de solubilité dans les conditions du dosage que l'on veut effectuer, ou tracer préalablement les différentes courbes théoriques correspondant à toute une suite progressive de valeurs possibles pour le produit de solubilité de ClAg ; on recherchera ensuite, par superposition de la courbe expérimentale et des courbes théoriques, la valeur qui doit être choisie pour le produit de solubilité.

CONCLUSION.

1°) Malgré la présence de NO_3K N/10, la précipitation a été retardée ; cette précipitation s'effectue entre le début de précipitation théorique et le point équivalent théorique.

2°) Les potentiels sont stables tant que la courbe de précipitation est superposable aux courbes théoriques, concentration initiale, $[\text{Cl}^-] = 0$, et $[\text{Cl}^-] = 2 \cdot 10^{-5}$, avec $P_{\text{ClAg}} = 3 \cdot 10^{-10}$.

D'après ce dosage, le produit de solubilité de ClAg , est très nettement supérieur aux chiffres généralement admis ; les chiffres qui sont relevés en littérature sont d'ailleurs tellement divergents, que l'on peut penser que les méthodes habituelles sont difficiles à mettre en oeuvre et que leur précision laisse à désirer : dans ce cas, la méthode argentopotentiométrique superposant courbe théorique et expérimentale peut devenir une méthode de référence.

Cette solubilité du ClAg , est valable pour les conditions de milieu qui ont été celles du dosage 61, c'est-à-dire, force ionique élevée, (présence en quantité importante de NO_3K), milieu neutre et température 18°C .

Par utilisation des courbes théoriques, il a été confirmé que le dosage expérimental 61, ne présente pas de point d'inflexion utilisable ; la méthode de dosage par potentiel équivalent repéré théoriquement utilisable, introduit expérimentalement une erreur de $\pm 20\%$.

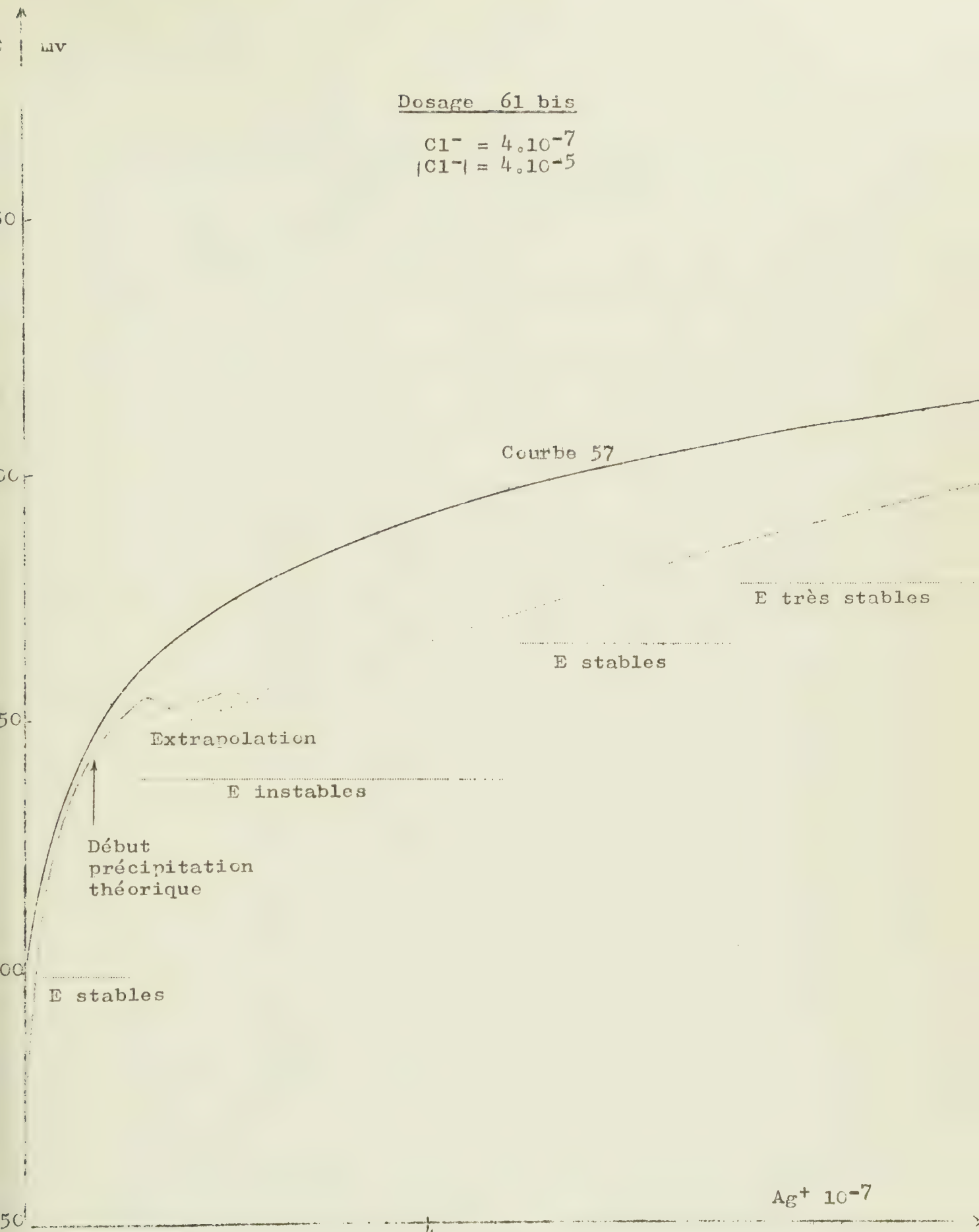
Les courbes théoriques prouvent par contre que la méthode du début de précipitation par extrapolation, D.E.P., permet un dosage sur une prise d'essai de $2 \cdot 10^{-7} \text{ Cl}^-$, avec une précision de $1,5\%$; on verra par la suite que les dosages tel que le dosage 61, qui ont été effectués sur 10 cm³ peuvent être effectués avec un matériel très voisin, sur un volume de 1 cm³. Dans ces dernières conditions, on peut donc doser 1 Gamma de Cl^- avec une précision de l'ordre de $1,5\%$.

III°) DOSAGES EFFECTUES A LA CONCENTRATION $4 \cdot 10^{-5}$ ION-GRAMME Cl^- PAR LITRE.

A cette concentration, nous rapporterons le dosage 61 bis, dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

Dosage 61 bis.

Prise d'essai = 14,18 ; $\text{Cl}^- = 4 \cdot 10^{-7}$ ion-gramme Cl^-
Volume initial = 10 cm³



(point équivalent)

Fig. (78)

Volume au point équivalent = 10,2 cm³

Solvant = concentration initiale = 1,42 mg/litre

= $4 \cdot 10^{-5}$ ion-gramme/litre Cl⁻

Ions étrangers = NO₃NH₄ N/10

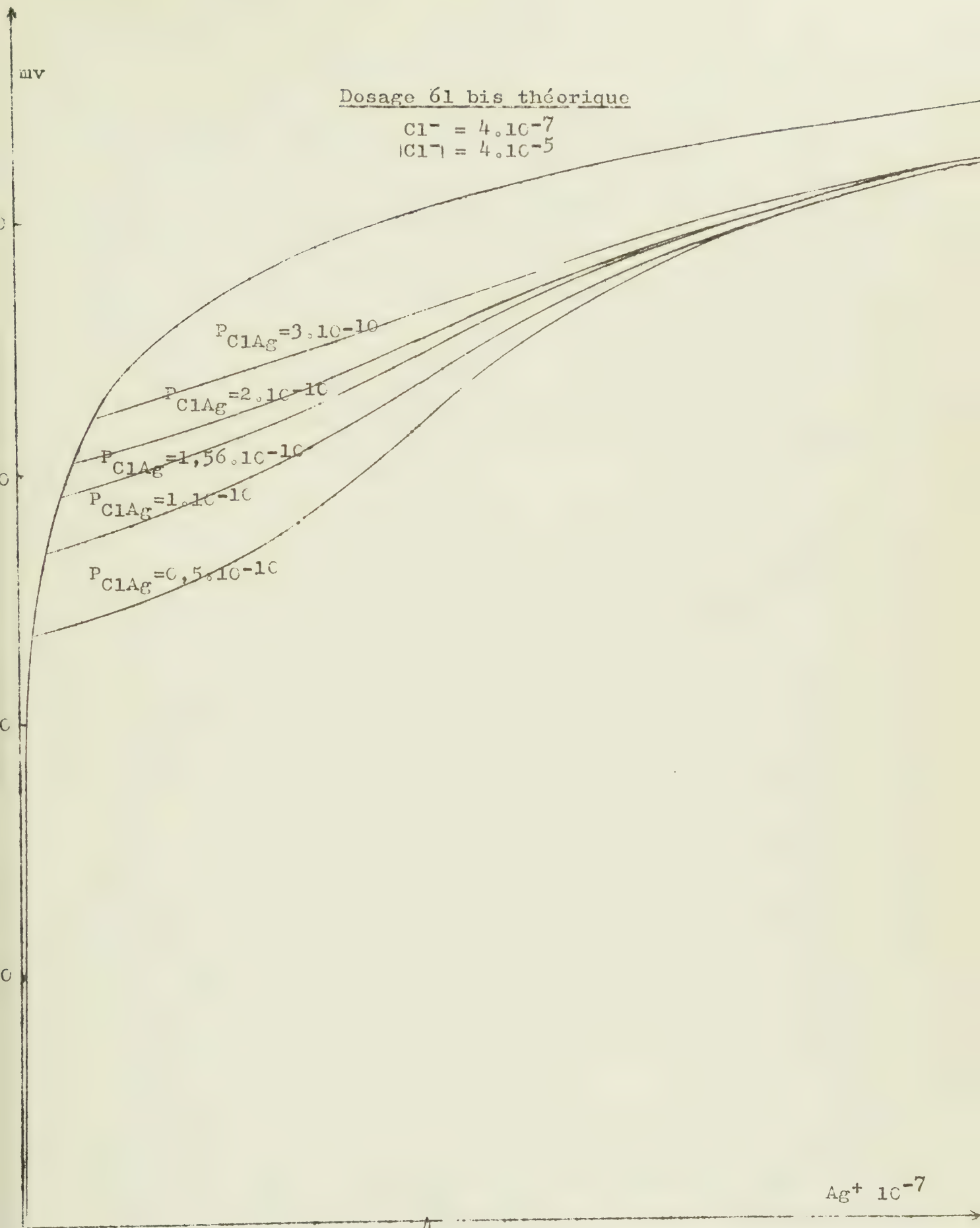
Force ionique =

Température = 17,4°C

Potentiels aux environs du point équivalent, après 5 minutes de repos.

Ag ⁺ · 10 ⁻⁶	E mv	Δ E mv	Δ E / Δ Ag) · 10 ⁻⁵
0,090	+249,8		
0,100	+251,8	2,0	2,0
0,110	+253,5	1,7	1,7
0,120	+254,3	0,8	0,8
0,130	+254,2	0,1	0,1
0,140	+253,3	-0,9	-0,9
0,150	+253,4	0,1	0,1
0,160	+254,0	0,6	0,6
0,170	+254,6	0,6	0,6
0,180	+255,2	0,6	0,6
0,200	+256,8	1,6	0,8
0,220	+256,4	0,4	0,2
0,240	+257,3	0,9	0,45
0,260	+258,3	1,0	0,50
0,280	+259,6	1,3	0,65
0,300	+260,4	0,8	0,40
0,320	+261,8	1,4	0,7
0,340	+263,5	1,7	0,85
0,360	+264,2	0,7	0,35
0,380	+265,1	0,9	0,45
0,400	+266,4	1,3	0,65
0,420	+267,8	1,4	0,70
0,440	+269,2	1,4	0,70
0,460	+270,6	1,4	0,70
0,480	+271,7	1,1	0,55
0,500	+273,0	1,3	0,65
0,520	+274,4	1,4	0,70
0,540	+275,6	1,2	0,60
0,560	+276,8	1,2	0,60
0,580	+278,1	1,3	0,65
0,600	+279,3	1,2	0,60

Observations: 1) Les zones de stabilité et d'instabilité des potentiels sont localisées sur la courbe de précipitation du dosage 6I bis, fig. (78). Les potentiels sont assez stables (variation de 0,2 mv/minute), jusqu'au potentiel +233 mv;



4
Fig. (79)

mv

Dosage 61 bis

$$\text{Cl}^- = 1.10^{-4}$$

$$|\text{Cl}^-| = 1.10^{-5}$$

$\text{Cl}^- = 0$ Expérimental D = 57

D. 61 bis

D.E.P.

$\text{Ag}^+ . 10^{-}$

1

2

3

Fig. (79)

ils sont stables ensuite (variation de 0,1 mv/minute) jusqu'à 254 mv près. Les potentiels sont instables de +255 mv à +272 mv soit de $1,30 \cdot 10^{-7}$ à $4,80 \cdot 10^{-7}$ Ag⁺.

Les potentiels sont stables ensuite jusqu'à +285,6 mv soit jusqu'au point $7,0 \cdot 10^{-7}$ Ag⁺ ; à partir de cette valeur, les potentiels sont très stables.

La zone d'instabilité commence avec la fin de la sur saturation lorsque la courbe de précipitation rejoint peu à peu la courbe du dosage théorique.

2) La courbe expérimentale est très nettement superposable à la courbe de précipitation théorique, fig. (79), dont le produit de solubilité est $3 \cdot 10^{-10}$, sauf dans la partie régulière de la courbe de précipitation qui se raccorde peu à peu à la courbe théorique ; on peut en déduire que cette portion de courbe est perturbée par un phénomène de sur-saturation.

Comme dans le cas du dosage 61, pour lequel $\text{Cl}^- = 2 \cdot 10^{-5}$, le produit de solubilité du ClAg est donc dans les conditions d'expérience, de l'ordre de $3 \cdot 10^{-10}$.

Courbe théorique et courbe expérimentale sont superposables en faisant effectuer à la courbe théorique un décalage de -16 mv.

3) La détermination du point équivalent par utilisation des dérivées ou de leurs inverses, n'est pas possible, car la courbe de titrage est encore trop linéaire comme le prouve d'ailleurs la courbe théorique.

La méthode du potentiel équivalent repéré est possible à condition que, par des dosages préalables, ce potentiel ait été déterminé dans les conditions du dosage. Cette méthode doit pouvoir permettre d'effectuer le dosage $\text{Cl}^- = 4 \cdot 10^{-10}$, sur 1 cm³ avec une précision de 2,5 %, en supposant le potentiel équivalent connu à $\pm 0,1$ mv près.

La coïncidence avec la courbe théorique $P_{\text{ClAg}} = 3,1 \cdot 10^{-10}$, montre que la technique du début de précipitation par extrapolation, D.E.P., est toujours utilisable avec une bonne précision ; si l'on trace la courbe du dosage 61 bis, à une échelle suffisante, le point de début de précipitation déterminé par extrapolation, est compris entre 7,76 et $7,8 \cdot 10^{-6}$ /litre, fig. (79), en prenant comme produit de solubilité $P_{\text{ClAg}} = 3,1 \cdot 10^{-10}$, la quantité initiale d'ions Cl^- est déterminée entre les valeurs 3,974 et $4,078 \cdot 10^{-7}$, soit une précision de 2,2 %.

Donc à cette dilution, les méthodes par potentiel équivalent repéré, P.E.R. ou par début de précipitation extrapolé, D.E.P., sont équivalentes.

CONCLUSION.

1°) La zone de plus grande instabilité de potentiel est celle, visible sur la courbe de précipitation et pour laquelle, après un phénomène de sursaturation, la courbe de dosage rejoint avec des potentiels irréguliers, la courbe théorique.

2°) La courbe expérimentale est superposable à la courbe théorique; correspondant au produit de solubilité $3,1 \cdot 10^{-10}$, observation à rapprocher de celle sensiblement identique faite sur les dosages 61.

La courbe théorique souligne la zone de sursaturation, et montre également la parfaite légitimité d'une extrapolation, dans le but de déterminer le début de précipitation théorique, qui n'est que virtuel dans le dosage expérimental.

3°) La détermination directe du point équivalent n'est possible que par la méthode des potentiels équivalents repérés, puisque la sursaturation cesse nettement avant le point équivalent; cette méthode doit permettre le dosage d'une prise d'essai de Cl^- dans 1 cm³ de solution avec une précision de 2,5 %; cependant, la fidélité de cette méthode dépendra de l'exacte détermination de ce potentiel équivalent expérimental.

La méthode de dosage par détermination du début de précipitation extrapolé, D.E.P., donne une précision de 2 %, pour une prise d'essai de $\text{Cl}^- = 4 \cdot 10^{-7}$, dans 10 cm³ de solution; relativement à la méthode précédente, la précision de ce dosage est du même ordre; notons que la valeur du produit de solubilité à utiliser étant facilement déterminable par comparaison de la courbe expérimentale et des courbes théoriques, il s'en suit que cette méthode est plus sur que la méthode précédente.

IV°) DOSAGES EFFECTUES A LA CONCENTRATION $10 \cdot 10^{-5}$ ION-GRAMME (ou $1 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^- par litre.)

Toute une série de dosages a été effectuée à cette concentration initiale de 10^{-4} , en ions Cl^- , mais avec des forces ioniques ou des acidités très différentes; certains de ces dosages ont été effectués en milieu neutre et faible force ionique, les autres à force ionique élevée, soit en milieu neutre, (addition de NO_3K), soit en milieu acide, (addition de SO_4H_2).

Pour chacun des dosages décrit, on étudiera successivement la stabilité des potentiels, la nature du précipité; on comparera courbes théoriques et courbes expérimentales; la symétrie de la courbe expérimentale par rapport au point équivalent sera évaluée; enfin, les différentes méthodes de dosage seront utilisées puis comparées entre elles.

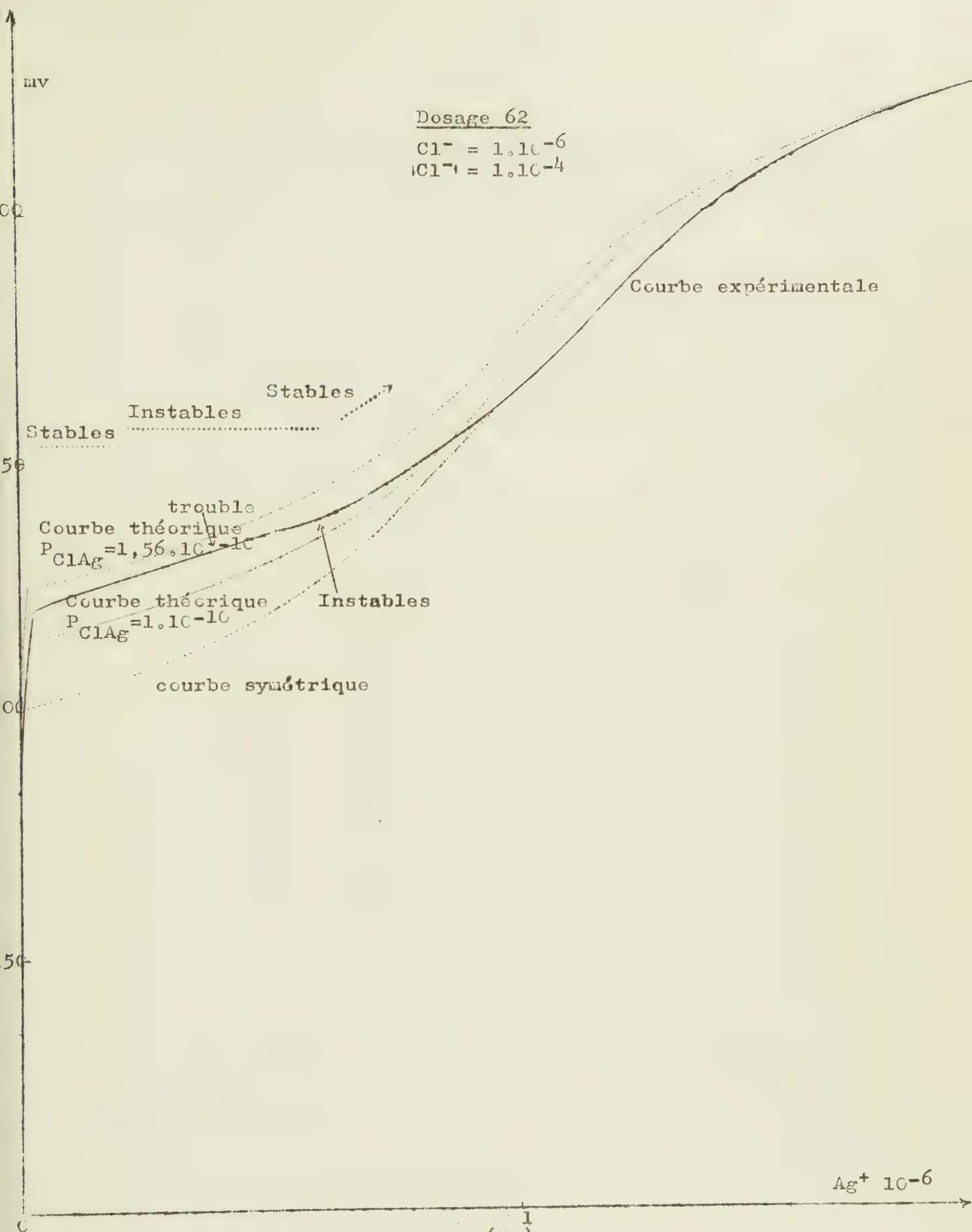


Fig. (30)

1°) Dosages effectués à faible force ionique.

Dans ces conditions le dosage 62 sera étudié ; c'est celui du titrage d'une solution pure de ClK dans H₂O.

Dosage 62.

Prise d'essai = 35,45 γ Cl⁻ = 1.10⁻⁶ ion-gramme Cl⁻

Volume initial = 10 cm³

Volume au point équivalent = 11 cm³

Concentration initiale = 3,55 mg/litre

= 1.10⁻⁴ ion-gramme/litre

Ions étrangers = 1 ion d'électroneutralité soit K⁺, puis NO₃⁻

Solvant = H₂O

Force ionique = 10⁻⁴

Température = 17°6 C

Potentiels au voisinage du point équivalent :

Ag ⁺ .10 ⁻⁶	E mv	Δ .E mv	$(\Delta Ag/\Delta E)2.10^{10}$
0,400	+233,3		
0,500	+236,9	3,6	303
0,600	+238,1	1,3	768
0,700	+244,8	6,6	152
0,800	+250,8	6,0	167
0,900	+257,2	6,4	156
1,000	+265,8	8,6	116
1,100	+275,3	9,5	105
1,200	+285,4	10,1	99
1,300	+294,7	9,3	108
1,400	+303,1	8,4	119
1,500	+310,7	7,6	132
1,600	+315,4	4,7	213
1,700	+320,3	4,9	204

Résultats = MD = md = 1,15.10⁻⁶ ion-gramme Cl⁻

MED = 1,14.10⁻⁶ ion-gramme Cl⁻

med = 1,16.10⁻⁶ ion-gramme Cl⁻.

Observations : 1) Les potentiels ont été mesurés chaque fois, après 6 minutes de repos ; on a observé que les premiers potentiels, c'est-à-dire de +183,4 et +207,7 mv sont très stables, la variation des potentiels étant inférieure à 0,1 mv par minute.

Les potentiels sont ensuite stables jusqu'à +227,3 mv, correspondant à 0,200.10⁻⁶ Ag⁺.

$$\frac{\Delta mV}{\Delta Ag^+} = 2.10^{10}$$

Dosage 62

$$Cl^- = 1.10^{-6}$$

$$[Cl^-] = 1.10^{-4}$$

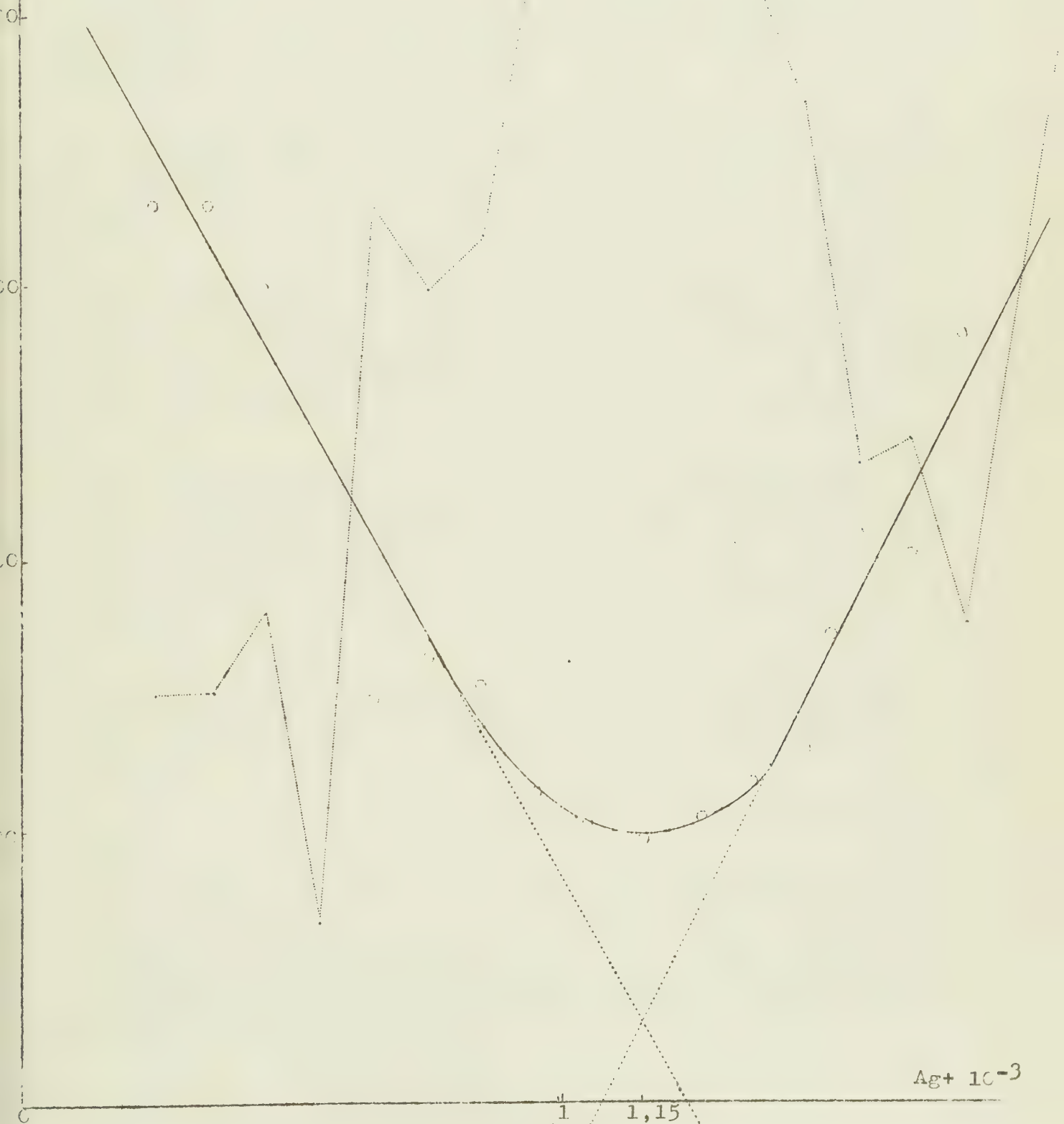


Fig. (62)

A partir de $0,300 \cdot 10^{-6}$, les potentiels redeviennent instables jusqu'à $0,600 \cdot 10^{-6}$, qui correspond à la valeur de +239,8 mv ; pour ce point le potentiel diminue rapidement puisqu'entre 5 et 8 minutes de repos, ce potentiel descend de 2,0 mv.

A partir de $0,700 \cdot 10^{-6}$, les potentiels sont peu stables, même pour la valeur $1,900 \cdot 10^{-6} \text{ Ag}^+$; ainsi, en ce dernier point, entre 5 et 6 minutes de repos, le potentiel diminue encore de 0,3 mv.

On remarquera sur la courbe de précipitation, qu'à partir du point $0,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ag}^+$, point qui marque le début d'une plus grande stabilité des potentiels, la courbe se remet à croître de façon régulière, alors qu'auparavant, la courbe était nettement anormale, relativement à une courbe théorique.

2) On peut étudier la courbe de précipitation, en construisant une courbe symétrique, par rapport au point équivalent, de la partie de la courbe de précipitation située en excès d'ions Ag^+ ; on suppose que la précipitation s'effectue normalement, après le point équivalent, et comme la courbe théorique est symétrique par rapport au point équivalent, on peut mettre en évidence un début de précipitation anormal.

On observe de cette manière, qu'un important phénomène de sursaturation s'est manifesté ; on notera, ainsi qu'il est visible sur la courbe de précipitation, que la solution est devenue trouble seulement pour $0,400 \cdot 10^{-6} \text{ Ag}^+$, correspondant à un potentiel de +233,3 mv ; on mentionnera que 12 heures après la fin de titrage, le liquide surnageant est devenu limpide, le précipité s'étant sédimenté entièrement au fond du tube.

On pourrait aussi comparer courbe expérimentale et courbes théoriques ; mais la superposition de ces courbes ne peut être réalisée de manière satisfaisante, même en s'aidant du tracé de la courbe symétrique définie ci-dessus, car l'ensemble de la courbe de titrage est par trop perturbé.

3) Les différentes méthodes de dosage.

La détermination du point équivalent par potentiel équivalent repéré est possible.

On peut utiliser également le maximum de la dérivée, mais il suffit de se reporter à la courbe qui donne la dérivée en fonction de Ag^+ ajouté, pour noter que toute extrapolation dans la détermination du maximum de la dérivée est approximative.

Il en est de même pour l'inverse de la dérivée.

Quant à la méthode par la détermination du début de précipitation par extrapolation, le fait que courbe expérimentale et courbes théoriques ne peuvent être superposées, ne permet pas d'espérer un résultat satisfaisant.

CONCLUSION.

1°) Les potentiels deviennent stables à partir du moment où le précipité devient visible ; cette précipitation entraîne une modification nette de la courbe du dosage. Même en fort excès relatif d'ions Ag^+ , les potentiels restent seulement stables à 0,1 mv près.

2°) Le tracé de la courbe symétrique révèle un important retard dans la précipitation, mais la comparaison de la courbe de titrage, même après le point équivalent avec les courbes théoriques, ne permet pas de déterminer la valeur exacte du produit de solubilité mis en jeu dans cette précipitation ; de plus, puisque cette superposition n'est pas possible, la courbe de titrage est donc irrégulière même dans sa partie en excès d'ions Ag^+ .

3°) Seules peuvent être utilisées comme méthodes de dosage, la méthode de potentiel équivalent repéré, ou la méthode du maximum de la dérivée ; dans ce dernier cas, l'erreur est de l'ordre de +15 %. Les méthodes M.E.D. et med sont approximatives.

La méthode du début de précipitation par extrapolation est d'application difficile.

DONC, à très faible force ionique, et pour une concentration 1.10^{-4} ion-gramme Cl^- , on observe :

a) un retard important à la floculation, bien que le précipité final ne soit pas colloïdal.

b) des potentiels instables au moment où la précipitation devient visible.

c) les méthodes de dosage ne sont pas satisfaisantes : on peut à la rigueur utiliser la méthode des potentiels équivalents repérés, ou celle du maximum de la dérivée, sans extrapolation.

2°) Dosages effectués à force ionique élevée.

La force ionique élevée a été obtenue soit par addition de NO_3K , soit par addition de SO_4H_2 , ce qui permet d'effec-

tuer les dosages en milieu neutre ou en milieu fortement acide ; dans ce dernier cas, tandis que l'ion H^+ s'opposera à l'adsorption des ions Ag^+ , l'ion SO_4^{--} en fera de même vis-à-vis des ions Cl^- .

Les dosages qui suivent seront donc groupés en dosages effectués en milieu NO_3K 0,1 N, et en ceux réalisés en milieu SO_3H_2 N/10.

a) Dosages effectués en milieu NO_3K 0,1 N.

Les deux dosages 67 et 56, ont été effectués de façon identique si ce n'est, que pour le premier, la mesure du potentiel avait été notée, pour chaque addition de réactif précipitant après 2 minutes d'agitation suivies de 5 minutes de repos; dans le cas du dosage 56, la mesure de potentiel était faite lorsqu'après 2 minutes d'agitation, les potentiels s'étaient stabilisés à 0,1 mv près, et durant la période de repos.

Ainsi une autre variable des titrages argentopotentiométriques sera mis en évidence : son étude montrera si l'addition de réactif titrant peut être prévue à l'avancé, quant au rythme à adopter ou bien s'il faut attendre, avant toute nouvelle addition de réactif précipitant, que le potentiel se soit stabilisé au moins à 0,1 mv près par minute.

5' de repos. - Dosages effectués selon le rythme : 2' d'agitation,

On prendra comme exemple le dosage 67.

Dressage 67.

Prise d'essai = 35,45,7 C1-

$$= 1.10^{-6} \text{ ion-gramme Cl}^-$$

Volume initial = 10 cm³

Volume au point équivalent = 10,1 cm³

Concentration initiale = 3,55 mg/litre

$$= 1,10^{-4} \text{ ion-gramme Cl}^{-}/\text{litre}$$

Solvent = H_2O

Ions étrangers = $\text{NO}_3\text{K N/lv}$

Température = 21,4 °C

Potentiels au voisinage du point équivalent.

$\text{Ag}^+ \cdot 10^{-5}$	Emv	ΔEmv	$(\Delta \text{Ag}/\Delta E) 10^{-11}$
0,0500	+236,8		
0,0600	+241,3	4,5	222
0,0700	+246,0	4,7	213
0,0800	+251,4	5,4	185
0,0900	+257,6	6,2	161
0,1000	+264,7	7,1	141

mv

Dosage 67

Courbe expérimentale

Courbes théoriques

$$\text{Cl}^- = 1.10^{-6}$$

$$[\text{Cl}^-] = 1.10^{-4}$$

agitation = 2 minutes

repos = 5 minutes

Courbe théo-
rique
 $P_{\text{ClAg}} = 3.10^{-10}$
Courbe
symétrique

Courbe théorique
 $P_{\text{ClAg}} = 2.10^{-10}$

$\text{Ag}^+ 10^{-6}$

Fig. (83)

$1/y' \cdot 10^{11}$

10^{-6}

Dosage 67

$Cl^- = 1 \cdot 10^{-6}$

$[Cl^-] = 1 \cdot 10^{-4}$

Solvent = $NC_3KN/10$

400

agitation = 2 minutes

repos = 5 minutes

300

200

100

$Ag^+ 10^{-6}$

Fig. (84)

-429-

0,1100	+272,0	7,3	137
0,1200	+279,0	7,0	143
0,1300	+285,3	6,3	159
0,1400	+290,8	5,5	182
0,1500	+295,6	4,8	208

Résultats = MD = md = 1,05.10⁻⁶ Cl⁻ ion-gramme
MBD = 1,05.10⁻⁶ Cl⁻ ion-gramme
med = 1,09.10⁻⁶ Cl⁻ ion-gramme.

Observations : 1) Les potentiels mesurés ont été stables, ou assez stables. (A titre de contrôle, en fin de dosage, l'électrode plongée dans NO₃Ag.10⁻³, donne de façon très stable +47 mV.)

2) La précipitation se manifeste par un trouble qui apparaît à 0,200.10⁻⁵ ; 12 heures après la fin du titrage, la plus grande partie du précipité s'est sédimentée, mais il reste du ClAg surnageant à l'état colloïdal.

3) L'examen de la courbe de la dérivée et de l'inverse de la dérivée, montre que la courbe de précipitation est légèrement asymétrique ; en effet, MBD et med ont leur maximum ou leur minimum décalé l'un par rapport à l'autre ; de plus, les deux branches de MBD ou de med, n'ont pas la même pente (on ne donne pas à cette pente de valeur algébrique).

Si l'on se reporte à la courbe de titrage, on remarquera que la courbe de précipitation avant le point équivalent n'est pas superposable à la courbe symétrique, par rapport au point équivalent, de la portion de courbe de titrage qui succède au point équivalent.

De plus, sur le même graphique, il a été portée la courbe théorique PClAg = 3.10⁻¹⁰, ainsi que la courbe théorique PClAg = 2.10⁻¹⁰. Si après le point équivalent la courbe expérimentale se superpose à la courbe théorique PClAg = 2.10⁻¹⁰, par contre, avant ce point équivalent, la courbe de précipitation n'est superposable à aucune des deux courbes théoriques qui sont représentées sur le graphique.

La comparaison courbe théorique et courbe expérimentale montre un retard à la précipitation. La courbe expérimentale semble représenter une courbe théorique de référence, dont PClAg serait compris entre 2 et 3.10⁻¹⁰.

4) Les différentes méthodes classiques de dosages sont utilisables, la précision variant de 5 à 10 %, avec une erreur par excès.

Etant donné le retard à la précipitation, le dosage par extrapolation du début de précipitation ne peut théoriquement être satisfaisant. La courbe symétrique est utilisable.

Conclusion.

A la concentration initiale 1.10^{-4} en ions Cl^{-} , si NO_3K stabilise les potentiels, le précipité n'est entièrement ni à l'état colloïdal ou de précipité fin, ni à l'état floculé.

L'étude de la courbe de précipitation montre qu'il n'y a pas réellement symétrie de cette courbe, par rapport à son point équivalent, et que par conséquent, la superposition des courbes théoriques et expérimentales ne peut être faite de façon précise, si ce n'est après le point équivalent pour $P_{ClAg} = 2.10$.

La courbe symétrique de la partie de la courbe de précipitation située après le point équivalent est utilisable pour la détermination par extrapolation d'un début de précipitation théorique.

Cette comparaison des courbes théoriques et expérimentales montre que malgré NO_3K , un retard important à la précipitation se révèle de façon évidente.

Enfin, la précision des dosages selon les différentes méthodes est moyenne.

-Dosages effectués selon le rythme : 2' d'agitation, puis mesure du potentiel lorsque par repos, la stabilisation atteint au moins 0,1 mv/minute.

On prendra comme exemple le dosage 56.

Dosage 56.

Prise d'essai = 35,45 Cl^{-}

= $1,000.10^{-6}$ ion-gramme Cl^{-}

Volume initial = 10 cm^3

Volume au point équivalent = 10,1 cm^3

Concentration initiale = 3,55 mg/litre

= 1.10^{-4} ion-gramme Cl^{-} /litre

Solvant = H_2O

Ions étrangers = NO_3K N/10

Force ionique = 0,1

Température = 18°C

mV

Dosage 56

$\text{Cl}^- = 0$

$\text{Cl}^- = 1.10^{-6}$

$|\text{Cl}^-| = 1.10^{-4}$

Solvant = $\text{NC}_3\text{K N}/10$

agitation = 2 minutes

repos = jusqu'à

E stable

Courbe
théorique

$P_{\text{ClAg}} = 2.10^{-10}$

Courbe théorique

$P_{\text{ClAg}} = 1.56.10^{-10}$

Courbe symétrique

$\text{Ag}^+. 10^{-4}$

Fig. (85)

-432-

$1/y' \cdot 10^{11}$

6

Dosage 56

$Cl^- = 1 \cdot 10^{-6}$

$|Cl^-| = 1 \cdot 10^{-4}$

Solvant = $NC_3KN/1C$

agitation = 2 minutes

repos = jusqu'à E stable

400

300

200

100

0

Fig. (86)

-433-

10^{-4}

Potentiels au voisinage du point équivalent :

$\text{Ag}^+ \cdot 10^{-5}$	E_{LIV}	ΔE_{LIV}	$(\Delta \text{Ag} / \Delta E) 10^4$
0,058	+239,9		
0,068	+244,8	4,9	204
0,078	+250,7	5,9	169
0,088	+257,4	6,7	149
0,098	+265,3	7,9	127
0,108	+273,9	8,6	116
0,118	+282,2	8,3	121
0,128	+289,6	7,4	135
0,148	+296,2	6,6	152
0,158	+301,5	5,3	189

Résultats : MD = md = $1,03 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme Cl^-
MED = $1,05 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme Cl^-
med = $1,06 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme Cl^-

Observations : 1) Tous les potentiels ont pu être mesurés après stabilisation à 0,1 mv près. Entre 0 et $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ag}^+$, les potentiels se sont stabilisés entre 7 et 10 minutes. Entre $0,5$ et $1 \cdot 10^{-6}$, les potentiels se stabilisent entre 4 et 5 minutes ; après le point équivalent, les potentiels se stabilisent en 3 à 4 minutes.

2) La variation de potentiel est beaucoup plus importante aux environs du point équivalent dans le dosage 56 que dans le dosage 67, et si les deux courbes sont superposables en excès d'ions Ag^+ , (à partir de $1,6 \cdot 10^{-6} \text{ Ag}^+$), à $0,5 \cdot 10^{-6} \text{ Ag}^+$, le décalage est d'environ 7 mv.

Les deux dosages n'ont pas été effectués à la même température et dans ces conditions, il est normal que le dosage 56 qui a été effectué à 18°C donne une solubilité inférieure à celle du ClAg dans le dosage 67, pour lequel la température était de 21°C .

- Dans le cas du dosage 67, la courbe de précipitation est voisine de la courbe théorique $\text{PClAg} = 3 \cdot 10^{-10}$, surtout au début de la précipitation, puis elle se rapproche progressivement de la courbe symétrique, correspondant à un produit de solubilité compris entre $2,5$ et $3,0 \cdot 10^{-10}$.

- Par contre, on observe dans le dosage 56, bien que la précipitation commence très nettement, que la courbe de précipitation diverge très nettement des courbes théoriques qui l'encadrent, en passant peu à peu d'une solubilité comprise entre 2 et $2,5 \cdot 10^{-10}$ à une solubilité de $1,56 \cdot 10^{-10}$; cette divergence est également très nette, si l'on compare la courbe de précipitation à sa courbe symétrique.

On doit mentionner que le dosage 56 a été mené beaucoup plus progressivement en son début que le

dosage 67, ce qui explique une meilleure localisation du début de la précipitation ; mais malgré l'attente de la stabilisation des potentiels, et la concentration élevée en NO_3K , un retard important dans la précipitation, ou tout au moins une plus grande solubilité, se manifeste très nettement encore dans le dosage 56.

Si l'on compare maintenant entre elles, les dérivées et les inverses des dérivées, on note une asymétrie plus nette du minimum de l'inverse de la dérivée, un MED plus important, et un med plus petit pour le dosage 56 que pour le dosage 67, ce qui traduit évidemment, une variation de potentiel légèrement plus importante pour le dosage 56, où l'on a attendu la stabilisation des potentiels à 0,1 mv près, que pour le dosage 67 ; cependant, les deux branches de MED sont superposables, respectivement pour les deux dosages, ce qui montre que les potentiels évoluent dans les deux cas dans des proportions identiques, au voisinage du point équivalent ; par contre, les pentes de deux branches de med, sont différentes, selon que l'on considère le dosage 67 ou le dosage 56, ce qui montre que la discordance entre les deux courbes est surtout importante entre les points des courbes 56 et 67, qui sont éloignés du point équivalent.

3) Le dosage 56 donne pratiquement les mêmes résultats que le dosage 67, que ce soit selon les méthodes MD, md ou MED ; par contre, étant donné l'asymétrie de la courbe med, le dosage 67 donne dans ce cas une erreur nettement par excès.

Conclusion.

Bien que NO_3K améliore la stabilité des potentiels, il régularise l'évolution du précipité, mais sans vraiment l'accélérer ; c'est pour cela que l'attente de la stabilisation du potentiel à 0,1 mv près, est un facteur plus important de l'amélioration du dosage que ne l'est NO_3K lui-même.

b) Dosages effectués en milieu SO_4H_2 N/10.

Les dosages qui ont été effectués en présence de SO_4H_2 N/10, sont groupés en trois groupes, selon les durées d'agitation et de repos, les autres caractéristiques du dosage étant par contre identiques.

- 1er groupe : dosages dans lesquels les mesures de potentiel sont faites après une minute d'agitation, suivie de trois minutes de repos. Dosages 64 et 65.

- 2ème groupe : dosages où les potentiels sont mesurés après deux minutes d'agitation et deux minutes de repos. Dosage 66.

- 3ème groupe : celui des dosages dont les potentiels sont relevés après deux minutes d'agitation et cinq minutes de repos. Dosage 68.

De l'étude particulière de chacun de ces dosages, de la comparaison que l'on peut faire entre les courbes expérimentales, et entre courbes expérimentales et courbes théoriques, il sera possible d'étudier l'influence de SO_4H_2 , sur la stabilité des potentiels, sur l'évolution des précipités et leur solubilité, sur la forme des courbes de précipitation, (en particulier leur symétrie), sur la précision des résultats obtenus ; on tiendra compte, comme facteur de la précipitation, de la durée d'agitation et de la durée du repos avant la mesure des potentiels d'électrode.

- 1er groupe : Dosages 64 et 65 : 1 minute d'agitation, 3 minutes de repos.

Dosage 64.

Prise d'essai = $35,45 \times \text{Cl}^-$

= $1 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme Cl^-

Volume initial = 10 cm^3

Volume au point équivalent = 10,1 cm^3

Concentration initiale = 3,55 mg/litre

= $1 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme Cl^-/litre

Solvants = H_2O

Ions étrangers = SO_4H_2 N/10

Force ionique = 0,1

Température = $22^\circ 4$ C

Potentiels au voisinage du point équivalent :

$\text{Ag}^+ \cdot 10^{-5}$	E_{mv}	ΔE_{mv}	$(\Delta \text{Ag}/\Delta E) \cdot 10^{10}$
0,0500	+213,2		
0,0600	+217,7	5,1	196
0,0700	+223,8	5,7	175,5
0,0800	+228,5	6,9	145
0,0900	+235,4	7,6	131,5
0,1000	+243,0	7,6	131,5
0,1100	+250,6	7,4	135
0,1200	+258,0	5,8	172,5
0,1300	+263,8	5,5	181
0,1400	+269,3	4,6	217,4

Résultats = MD = md = $1,000 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme

MED = $1,010 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme

med = $0,950 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme

Observations : La courbe de précipitation est comprise entre les deux courbes théoriques $P_{\text{ClAg}} = 2 \cdot 10^{-10}$ et $3 \cdot 10^{-10}$.

<u>Dosage 64 et 65</u>	agitation = 1 minute	Courbes théoriques
	repos = 3 minutes	
<u>Dosage 66</u>	agitation = 2 minutes	
	repos = 2 minutes	
<u>Dosage 68</u>	agitation = 2 minutes	Courbes expérimentales
	repos = 5 minutes	

$Cl^- = 1.10^{-6}$
 $|Cl^-| = 1.10^{-4}$
Solvant = $SO_4H_2N/10$

Courbes
expérimentales
64, 65, 66, 68

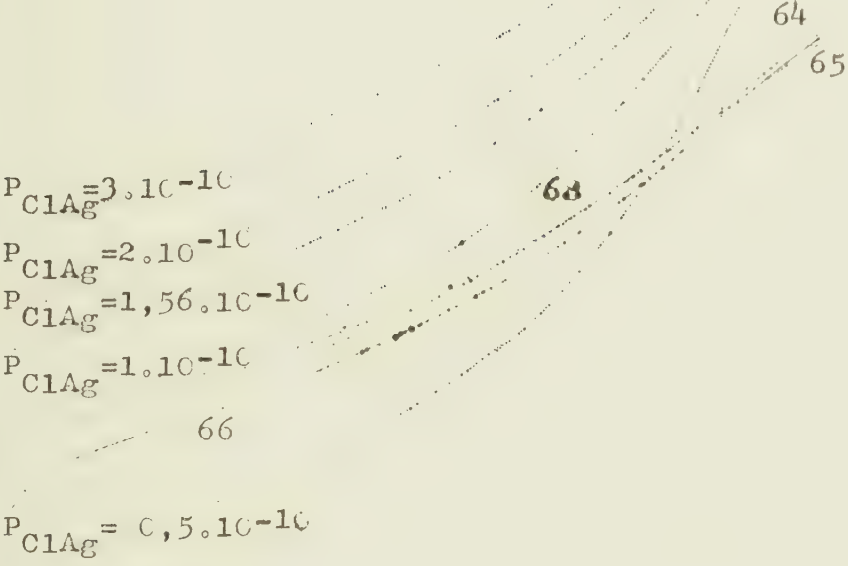


Fig. (87)

entre 1.10^{-7} et 5.10^{-7} , la courbe expérimentale qui était voisine de la courbe théorique 3.10^{-10} , s'en éloigne peu à peu, ce qui traduit un léger retard à la précipitation, ou plus probablement une légère diminution de la solubilité.

L'étude des courbes, dérivée et inverse de la dérivée, montre que s'il y a symétrie dans le voisinage même du point équivalent, la dissymétrie est très nette pour le reste de la courbe comme le montre le tracé de l'inverse de la dérivée. Cette dissymétrie est d'ailleurs soulignée par le résultat med ; ce résultat est ici par défaut.

Dosage 65.

Caractéristiques : identiques à celles du dosage 64.
Température = $22^{\circ}6$ C

Résultats = MD = md = $1,05.10^{-6}$ ion-gramme Cl^{-}
MED = $1,025.10^{-6}$ ion-gramme Cl^{-}
med = $0,980.10^{-6}$ ion-gramme Cl^{-}

Observations : 1) Le précipité apparaît dès la première addition de NO_3Ag M/100, c'est-à-dire pour 1.10^{-7} .

2) La courbe de précipitation est voisine de la courbe théorique $P_{ClAg} = 3.10^{-10}$, mais elle lui est supérieure avant 4.10^{-5} , puis elle lui est inférieure dans toute la zone du point équivalent. Il y a donc une solubilité plus grande en début de précipitation, ou un retard de celle-ci.

3) Si l'on considère les courbes de la dérivée et de l'inverse de la dérivée, si la symétrie est satisfaisante, pour la dérivée, pour l'inverse de la dérivée par contre, l'asymétrie est accentuée, ce qui se traduit d'ailleurs par le résultat par défaut de med.

Conclusion.

Dans les conditions d'agitation d'une minute, et de repos de trois minutes, après chaque addition de réactif précipitant, on notera plus particulièrement, que malgré l'apparition immédiate du précipité, il apparaît un retard de la précipitation ou plus probablement une diminution de solubilité avec les premiers points du dosage ; on notera également une dissymétrie importante de la courbe de précipitation portant sur les points de la courbe qui sont éloignés du point équivalent, dissymétrie qui introduit une erreur par défaut sur med.

- 2ème groupe : Dosage 66 : 2 minutes d'agitation, 2 minutes de repos.

On notera qu'au total, la durée d'attente, agitation et repos, est la même qu'au cours des dosages précédents ; on pourra ainsi connaître si le facteur agitation est plus important que le facteur repos, ou inversement.

Dosage 66.

Caractéristiques : identiques à celles des dosages 64 et 65.

Température = 20°3 C

Résultats = MD = md = $0,950 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme Cl^-
MED = $1,010 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme Cl^-
med = $1,015 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme Cl^-

Observations : 1) Les potentiels sont stables en tous points de la courbe de précipitation.

2) La précipitation se révèle par un trouble qui apparaît dans la solution ; le précipité en suspension examiné au microscope, révèle des petits grains de précipités animés du mouvement brownien ; le précipité est donc à l'état colloïdal (l'examen microscopique a été fait avec un objectif 7). En fin de dosage, le précipité se sédimente pas.

3) La courbe de précipitation est régulière et elle est comprise, comme on peut le voir sur la fig. (87) entre les courbes théoriques $P_{\text{ClAg}} = 2 \cdot 10^{-10}$ et $3 \cdot 10^{-10}$; il ne semble pas que la diminution de la solubilité ou le retard à la précipitation soient sensibles, étant donné la régularité de la courbe de précipitation.

Si l'on considère la courbe de la dérivée, ou de l'inverse de la dérivée, on constate la bonne symétrie des deux courbes, autre preuve de la régularité de la courbe de précipitation.

4) Les résultats sont satisfaisants aussi bien avec MED qu'avec med. MD et md est moins satisfaisant, du fait même de la méthode de localisation qui introduit une erreur de $\pm 5 \%$.

Conclusion.

On observe qu'avec 2 minutes d'agitation, suivies de 2 minutes de repos, de meilleurs résultats sont obtenus, les courbes étant symétriques et le retard de la précipitation étant minimisé ; par conséquent, l'agitation est un facteur très important dans les dosages argentopotentiométriques, car il normalise le phénomène de précipitation comme le montre la comparaison de la courbe expérimentale et des courbes théoriques.

- 3ème groupe : Dosage 68 : 2 minutes d'agitation, 5 minutes de repos.

Dosage 68.

Caractéristiques identiques.

Température = 21°4 C

mv

Dosage 68

Début de précipitation

Prise d'essai = $1,000 \cdot 10^{-6}$

Résultat = $0,9946 \cdot 10^{-6}$

Solvant = $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$

Température = $21^{\circ}4$ C

Volume de la solution = 10 cm^3

agitation = 2 minutes

repos = 5 minutes

(décalage E_{eq} Expérimental et
théorique = $12,2 \text{ mv}$)

$\text{Cl}^- = 0$

$\text{Ag}^+ 10^{-7}$

Fig. (89)

Potentieux au voisinage du point équivalent :

$\text{Ag}^+ \cdot 10^{-5}$	E_{mv}	ΔE_{mv}	$(\Delta \text{Ag} / \Delta E) 10^{10}$
0,0500	+236,8		
0,0600	+241,3	4,5	222
0,0700	+246	4,7	213
0,0800	+251,4	5,4	185
0,0900	+257,6	6,2	161
0,1000	+264,7	7,1	141
0,1100	+272,0	7,3	137
0,1200	+279,0	7,0	143
0,1300	+285,3	6,3	159
0,1400	+290,8	5,5	182
0,1500	+295,6	4,8	208

Résultats = MD = md = $1,05 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme

MED = $1,06 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme

med = $1,08 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme

Observations : 1) Les potentiels sont très stables tout au long de la courbe.

2) 14 heures après la fin de la précipitation, la plus grande partie du précipité est sédimentée, mais il reste encore en suspension, un surnageant colloïdal.

3) La courbe de précipitation est très régulière : elle est pratiquement superposable à la courbe théorique $\text{P}_{\text{ClAg}} = 3 \cdot 10^{-10}$.

Le début de précipitation est représenté à plus grande échelle sur la fig. (89) ; étant donné la régularité de cette courbe de précipitation et sa superposition à la courbe théorique $\text{P}_{\text{ClAg}} = 3 \cdot 10^{-10}$, le début de précipitation virtuel a été déterminé par extrapolation graphique ; sur le graphique a été figurée la courbe $|\text{Cl}^-| = 0$; l'extrapolation de la courbe de précipitation et de la courbe $|\text{Cl}^-| = 0$ donne le potentiel +221,0 mv.

Etant donné que le point équivalent expérimental est abaissé dans ces expériences en présence de SO_4H_2 , de 12,2 mv, du fait du potentiel de jonction ionique, le potentiel du début de précipitation possède donc comme valeur corrigée +233,2 mv.

Comme $E = E_0 + \frac{RT}{nF} \cdot \log \text{Ag}^+$, avec comme valeur 555,6 mv pour E et 58,4 pour $\frac{RT}{nF}$, et en utilisant les logarithmes décimaux, on calcule facilement que $555,6 - 233,2 = +322,4$ mv, correspond à une concentration pour Ag^+ de $3,016 \cdot 10^{-10}$, ce qui donne comme résultat, étant donné que $|\text{Cl}^-| \cdot |\text{Ag}^+| = 3 \cdot 10^{-10}$, la valeur de $0,9946 \cdot 10^{-4}$; le résultat est donc excellent et très supérieur à celui des méthodes classiques.

Conclusion.

Avec 5 minutes de repos, au lieu de 2, nous observons une courbe de précipitation encore plus régulière, puisque nous pouvons entièrement la superposer à une courbe théorique.

Les potentiels sont stables ; le précipité en fin de titrage reste partiellement à l'état colloïdal.

Si l'on considère les courbes MED et med, on observe cependant une très légère asymétrie de la zone du point équivalent, plus importante que pour le dosage 65.

La régularité de la courbe de précipitation que l'on observe dès le début de celle-ci, permet d'utiliser la méthode du début de précipitation extrapolé, D.E.P., qui donne un dosage à 0,5 % près.

DONC, si l'on compare les précipitations effectuées en milieu SO_4H_2 N/10, on peut observer :

1°) Une agitation plus prolongée, 2 minutes au lieu d'une, permet l'obtention de courbes de précipitation beaucoup plus proches des courbes théoriques, en diminuant le phénomène de retard à la précipitation qui est très nettement visible sur les courbes 64 et 65.

On remarque d'ailleurs sur les courbes MED et med, que c'est la pente de la branche med, située avant le point équivalent, qui varie le plus selon les conditions expérimentales, ce qui prouve bien que l'agitation influe fortement sur les parties de courbes comprises entre 1 et 7.10^{-6} , c'est-à-dire sur les deux premiers tiers de la précipitation.

2°) Un repos prolongé après l'agitation améliore nettement le début de précipitation, pour une même durée d'agitation, comme on peut l'observer entre le dosage 68 et 66 ; par contre, un repos prolongé dans la zone du point équivalent ne semble pas donner de meilleurs résultats qu'un repos plus bref ; et, le dosage 68, donne l'impression au contraire, par les résultats de MED et med, qu'un repos trop prolongé est préjudiciable.

3°) Les solubilités sont comprises entre 2.10^{-10} et 3.10^{-10} .

4°) Les potentiels sont stables plus particulièrement lorsque l'on a effectué 2 minutes d'agitation.

5°) Les meilleurs résultats sont obtenus pour MED et med avec 2 minutes d'agitation suivies de 2 minutes de repos.

Par contre, pour D.E.P., 2 minutes d'agitation et 5 minutes de repos en permettant un début de précipitation plus proche de la courbe théorique, sont les conditions de dosage les plus favorables à cette technique.

6°) La méthode D.E.P., dans les conditions les plus favorables, donne des résultats 10 fois plus précis que MED ou med.

CONCLUSION SUR LES DOSAGES EFFECTUES A LA CONCENTRATION $10 \cdot 10^{-5}$.

Si l'on compare entre eux les dosages qui ont été effectués à faible force ionique, en milieu NO_3K N/10, ou en milieu SO_4H_2 N/10, on notera les faits suivants :

1°) Le retard à la précipitation, qui est très important pour un début de titrage en milieu de faible force ionique, est déjà nettement diminué en milieu NO_3K , et il est négligeable en milieu SO_4H_2 si l'agitation est suffisante.

2°) Les potentiels sont assez instables en solution de faible force ionique, même en excès d'ions Ag^+ ; les potentiels sont assez stables en milieu NO_3K , ils sont très stables tout au long de la courbe en milieu SO_4H_2 , surtout si la durée d'agitation a été suffisante.

3°) Dans le cas du dosage à faible force ionique, les solubilités sont comprises entre $1 \cdot 10^{-10}$ et $1,56 \cdot 10^{-10}$; en milieu NO_3K , les produits de solubilité sont compris entre $2 \cdot 10^{-10}$ et $3 \cdot 10^{-10}$, pour un repos de 5 minutes, et entre 1,56 et $3 \cdot 10^{-10}$ pour un repos jusqu'à stabilisation des potentiels à 0,1 mv près ; enfin, en milieu SO_4H_2 , les produits de solubilité sont compris entre $2 \cdot 10^{-10}$ et $3 \cdot 10^{-10}$.

4°) Tous les potentiels sont notablement décalés en milieu SO_4H_2 , probablement par action sur le potentiel de jonction.

5°) Les courbes MED et med ne peuvent être tracées valablement pour un milieu de faible force ionique ; en milieu NO_3K , ces deux courbes peuvent être tracées facilement, mais tous les résultats sont par excès, et du fait d'une certaine asymétrie de la courbe de précipitation, avant le point équivalent, med donne un résultat nettement en excès ; en milieu SO_4H_2 , si l'agitation est insuffisante, MED donne un résultat satisfaisant, mais med donne un résultat légèrement par défaut ; si l'agitation est de 2 minutes, MED et med, sont tous deux satisfaisants : un repos trop prolongé semble diminuer l'effet favorable d'une meilleure agitation.

On notera que c'est seulement en milieu SO_4H_2 , et avec une agitation de 2 minutes puis un repos de 5 minutes que la méthode du DEP peut être utilisée de façon valable : dans ces conditions, le dosage est réalisé avec une précision de l'ordre de 5/1.000 au lieu de 2/100 par MED ou med.

FINALEMENT, la supériorité de SO_4H_2 N/10, comme adjuvant de précipitation est certaine, en particulier par rapport à NO_3K N/10, que ce soit à propos de la régularisation des courbes de titrages, de la stabilité des potentiels, et de la précision des résultats obtenus ; mais même avec SO_4H_2 N/10, les conditions de précipitation quant à la durée de l'agitation, puis quant à celle du repos, devront être scrupuleusement respectées.

De plus, comme d'après CLARK (13), $(\text{NO}_3)^2 \text{Ba}$, NO_3Na , NO_3NH_4 et CH_3COONa , à la concentration 5 %, présentent la même action favorable sur les titrages argentopotentiométriques, on peut penser que SO_4H_2 régularise également mieux que ces produits, les dosages argentopotentiométriques.

KRYUKOV (239) mesure les potentiels immédiatement après addition de NO_3Ag , sauf près du point équivalent où les mesures sont faites après 2 à 3 minutes. Les expériences que je rapporte, montrent que ces temps sont trop brefs, tout au moins pour les dosages à grande dilution, et également pour les points éloignés du point équivalent.

KRYUKOV (239) utilise également SO_4H_2 , mais à la dose de une goutte de SO_4H_2 2 N, dans 10 cm³ de solution, ce qui doit donner une concentration de l'ordre de SO_4H_2 N/100.

CONCLUSION GENERALE SUR LES DOSAGES DES CHLORURES AUX GRANDES DILUTIONS.

Les grandes dilutions ont été définies comme étant situées entre PClAg et 10. PClAg , soit entre la concentration 1.10^{-5} à 3.10^{-5} , et la concentration 1.10^{-4} , ce qui représente par centimètre cube des quantités d'ions Cl^- comprises entre 0,3 % et 3 %.

En comparant entre eux les différents dosages qui ont été effectués dans ce chapitre, on peut faire les observations suivantes :

1°) Lorsque la précipitation est possible toutes les courbes présentent un retard à la précipitation ; ce retard peut être dû à une solubilité plus importante accompagnant le début de précipitation.

Il a été montré sur les dosages effectués à la concentration 1.10^{-4} , qu'une bonne agitation associée à l'addition de SO_4H_2 N/10 réduisait ce phénomène au maximum.

2°) Les potentiels les plus stables sont obtenus dans la partie de la courbe qui précède la précipitation ; les potentiels sont plus ou moins stables dans la partie de la courbe correspondant au retard de la précipitation ; les potentiels se stabilisent à nouveau par la suite, dès que la courbe expérimentale se superpose à une courbe théorique.

D'autre part, en solution pure, les potentiels sont pour l'ensemble du dosage, moins stables ; l'addition de NO_3K N/10 stabilise les potentiels, mais c'est avec SO_4H_2 N/10 que la meilleure stabilisation est obtenue. SO_4H_2 doit être également supérieur dans son influence, à $(\text{NO}_3)_2\text{Ba}$, NO_3Na , NC_3NH_4 et CH_3COONa .

3°) La superposition de courbes théoriques, parmi celles tracées pour différentes valeurs du produit de solubilité de ClAg , à des courbes expérimentales, sont du plus grand intérêt ; cette comparaison a permis de montrer qu'en argentopotentiométrie tout au moins, les produits de solubilité pouvaient avoir des valeurs très nettement différentes des valeurs que l'on peut relever habituellement dans la littérature : c'est ainsi que pour une concentration initiale de $2 \cdot 10^{-5}$ en solution NC_3K N/10, le produit de solubilité est de $3 \cdot 10^{-10}$ à la température de 17°C ; pour une concentration initiale de $4 \cdot 10^{-10}$, dans les mêmes conditions, le produit de solubilité est de $3,1 \cdot 10^{-10}$; et que pour une concentration de $10 \cdot 10^{-5}$, a) en solution pure, la valeur du produit de solubilité ne peut être nettement définie, la courbe s'écartant par trop des courbes théoriques.

b) en solution NO_3K N/10, le produit de solubilité est légèrement inférieur à $3 \cdot 10^{-10}$, si après 2 minutes d'agitation les potentiels sont mesurés après 5 minutes de repos ; si le repos est prolongé jusqu'à stabilisation des potentiels, le produit de solubilité est compris entre $1,56 \cdot 10^{-10}$ et $2 \cdot 10^{-10}$.

c) en milieu SO_4H_2 N/10, les produits de solubilité sont compris entre $3 \cdot 10^{-10}$ et $2 \cdot 10^{-10}$; le produit de solubilité de $3 \cdot 10^{-10}$ correspondant aux dosages les plus satisfaisants.

Donc, si on excepte le dosage qui a été effectué à la concentration $10 \cdot 10^{-10}$, en milieu NO_3K N/10, et dont les mesures de potentiel ont été effectuées après stabilisation des potentiels à 0,1 mv près en tout point du dosage, le produit de solubilité est généralement voisin de $3 \cdot 10^{-10}$; comme les chiffres que l'on peut relever dans la littérature pour les produits de solubilité sont à ces mêmes températures compris entre $1 \cdot 10^{-10}$ et $1,6 \cdot 10^{-10}$, on peut en conclure que les méthodes qui ont été utilisées par ces auteurs n'ont pas la précision de la méthode que j'ai utilisée, et qui est basée sur la comparaison de courbes théoriques et expérimentales des dosages argentopotentiométriques ; ou bien on peut admettre que le chlorure d'argent présente deux produits de solubilité, un produit de solubilité dynamique, celui que l'on trouve dans les dosages qui se déroulent de la façon la plus satisfaisante, et d'autre part un produit de solubilité statique, qui est celui d'un précipité de chlorure d'argent dont l'évolution est terminée mais qui ne serait plus capable de permettre la mise en équilibre rapide du précipité avec des concentrations changeantes dans la solution surnageante.

4°) Quant aux différentes méthodes de titrage :

a) Le dosage est possible, avec une précision très satisfaisante, à partir de la concentration 2.10^{-5} , ce qui correspond à 0,71 par cm^3 .

A cette extrême dilution, en milieu $\text{NO}_3\text{K N}/10$, la seule méthode utilisable est la méthode du début de précipitation extrapolé, ou D.E.P., qui permet le dosage avec une précision remarquable de $\pm 1,5 \%$.

b) A la concentration 4.10^{-5} , c'est-à-dire pour 1,42 par cm^3 , on peut utiliser, en milieu $\text{NO}_3\text{K N}/10$, la méthode du potentiel équivalent repéré, P.E.R., ou la méthode du début de précipitation extrapolé, D.E.P., avec des précisions voisines de l'ordre de 2 %.

Les méthodes du maximum de la dérivée et les méthodes qui en sont déduites, MED ou med, ne sont pas utilisables.

c) A la concentration 10.10^{-5} , en solution pure, il ne peut être obtenu de résultats satisfaisants, contrairement à ce qui est obtenu pour des concentrations en ions Cl^- comprises entre 1.10^{-3} et 1.10^{-2} .

Les résultats les plus satisfaisants sont obtenus en milieu $\text{SO}_4\text{H}_2 \text{ N}/10$ en respectant les 2 minutes d'agitation suivies des 2 minutes de repos. On notera que BLAEDEL, LEWIS et THOMAS (168) ont également observé l'action favorable de SO_4H_2 et de SO_4Na_2 , sur les titrations de Cl^- aux fortes dilutions.

Les différentes méthodes de dosage sont alors utilisables :

- la méthode du potentiel équivalent repéré, P.E.R., donne une précision de l'ordre de 1 %, dans les meilleures conditions, mais un doute subsistera toujours, du fait d'une éventuelle variation des potentiels de jonction.

- les méthodes de détermination par extrapolation de la dérivée ou de son inverse, MED ou med, donnent des résultats à 1 à 2 % près, avec une parfaite sécurité.

- enfin, la méthode du début de précipitation extrapolé, D.E.P., donne un résultat meilleur encore à 0,5 % près, tout en étant la méthode la plus rapide.

FINALEMENT, même avec des concentrations comprises entre 2.10^{-5} et 1.10^{-4} , il est toujours possible par la méthode du début de précipitation extrapolée, d'effectuer le dosage des chlorures à 1 ou 2 % près.

A partir de 4.10^{-5} , on peut utiliser en plus de D.E.P., la méthode du potentiel équivalent repéré ; et à 10.10^{-5} , toutes les méthodes sont utilisables, le choix d'une de ces méthodes, par rapport aux autres, dépendra de la précision recherchée par l'expérimentateur.

DOSAGES DANS DE FAIBLES VOLUMES.

Dans le but de doser des quantités d'ions Cl^- aussi petites que possible, le premier moyen utilisé a été de perfectionner la méthode argentopotentiométrique, par une étude théorique approfondie, puis par l'application des connaissances ainsi acquises à des dosages dont la concentration en ions Cl^- était de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} ion-gramme, et dont le volume était compris entre 10 et 20 cm^3 .

Ensuite, la limite minima des dosages argentopotentiométriques a pu être repoussée grâce à l'étude des dosages des ions Cl^- aux grandes dilutions, c'est-à-dire compris entre $1 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-4}$; ces dosages ont été effectués sur des volumes de 10 cm^3 .

Mais on peut, en étudiant le dosage des ions Cl^- sur des volumes allant de 0,1 à 1 cm^3 , abaisser encore la quantité minima d'ions Cl^- dosable ; c'est le but qui a été poursuivi dans ce chapitre.

Certains chercheurs comme SCHWARZ (155) et KIRK (154), ont développé une ultramicroanalyse, qui opère sur des volumes beaucoup plus petits que ceux utilisés dans les expériences décrites ci-après.

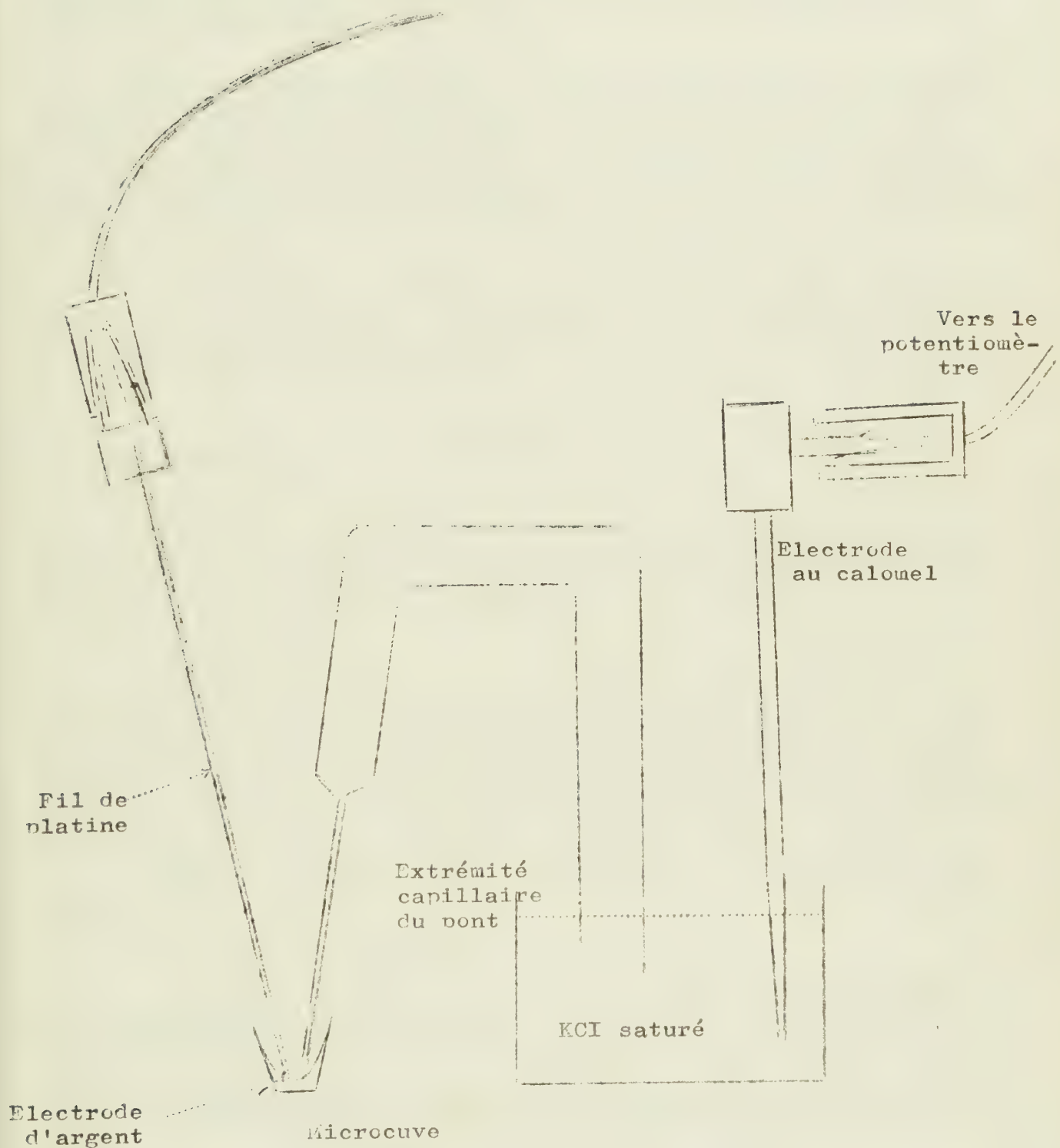
Le dispositif de SCHWARZ est le suivant : une goutte de solution est contenue dans un anneau d'argent (ou de platine) de 4 mm de diamètre, et de 0,3 mm de section, qui sert en même temps d'électrode ; l'agitation est assurée par des vibrations que l'on peut imposer à l'électrode. L'électrode spéciale de référence est immergée dans cette goutte. SCHWARZ réaliserait ainsi des dosages potentiométriques à 0,5 % près sur des volumes de 1/50 de centimètre-cube ;

Mais cette ultramicroanalyse met en jeu un matériel volumétrique très spécialisé, matériel que les laboratoires ne possèdent généralement pas ; par contre, les dosages dans de faibles volumes, tels qu'ils seront effectués dans les dosages suivants, peuvent être réalisés sans difficultés.

Il existera encore un autre moyen pour diminuer à nouveau les possibilités des dosages argentopotentiométriques : en utilisant les solvants hydro-organiques, les solubilités sont considérablement abaissées : l'étude de ce procédé sera faite dans le chapitre suivant.

Enfin, même parvenu aux plus grandes dilutions possibles, pour des dosages effectués sur des volumes de l'ordre du 1/10 cm^3 , pour des produits de solubilité abaissés au maximum par l'utilisation de solvants organiques, les mathématiques, grâce à l'étude de statistique des résultats obtenus, donneront le moyen, par la multiplication du même dosage sur plusieurs prises d'essai identi-

Vers le potentiomètre



Dispositif pour les dosages sur des volumes de C.I à 1 cm³

Fig. (96)

ques, d'abaisser une dernière fois la quantité minima d'ions Cl^- qui peut être dosée avec précision. Cette étude statistique, faite dans l'optique des dosages argentopotentiométriques, sera développée dans le chapitre de pratique de l'argentopotentiométrie, chapitre qui a été reporté en fin d'ouvrage, car il comporte de nombreux renseignements qui ne sont pas vraiment spécifiques de la technique argentopotentiométrique.

L'étude du dosage dans de faibles volumes, montrera les difficultés particulières rencontrées lorsque l'on passe des dosages de l'ordre de 10 cm^3 à des dosages de l'ordre de 0,1 à 0,2 cm^3 : ces difficultés pourront être prévues en faisant une critique du matériel utilisé ; elles sont mises en évidence par une étude détaillée des dosages, qui mis au point sur des volumes de 10 cm^3 , ont été transposés sur des volumes de 0,2 cm^3 .

De cette étude, on pourra définir les facteurs qui conditionnent la réalisation de bons microdosages, et par conséquent, on aura déterminé les moyens de mettre en oeuvre dans la réalisation de dosages argentopotentiométriques portant sur des volumes allant de 0,1 à 1 cm^3 .

1°) DESCRIPTION DU MATERIEL UTILISE.

Ce matériel a été une simple transposition de celui utilisé pour des volumes de 10 à 20 cm^3 ; il a suffi d'utiliser une micro-électrode et une microcuve, comme en comportait l'appareil Radiometer de série, qui a été utilisé.

1°) L'électrode.

L'électrode a été constituée par une petite boule d'argent fixée par fusion à l'extrémité d'un fil de platine ; le fil de platine est ensuite monté à travers un tube de verre, et maintenu à la sortie de celui-ci par un vissage dans une fiche électrique ; cette fiche est connectée à l'une des bornes du potentiomètre, comme dans le cas des électrodes habituelles.

Cette électrode a été entretenue selon le procédé adopté pour la macroélectrode.

2°) Le pont de jonction.

Les ponts normaux ont pu être utilisés ; ils possèdent déjà une extrémité capillaire que l'on peut facilement immerger dans de microvolumes.

L'autre extrémité de ces ponts a été plongée dans une petite cuve qui contient une solution NC_3NH_4 N/10 ; c'est dans cette

solution qu'est plongée l'électrode de référence au calomel, électrode qui est la même que celle utilisée pour des volumes de l'ordre de 10 cm³.

3°) La cuve.

Cette microcuve était en verre, avec un pied suffisamment étalé, lui assurant une bonne stabilité ; cette microcuve est simplement posée sur un support plan.

ZURCHER et GISELA HOEPE (134) utilisèrent comme microcuve de détermination, un simple trou de 7 mm de diamètre, creusé dans un bloc de paraffine pure, qui est hydrofuge.

4°) L'agitation.

L'agitation a été assurée manuellement, car il est difficile d'ajouter à ce montage miniature, un agitateur mécanique du type de celui qui a été utilisé pour les dosages sur 10 cm³.

Ce mode d'agitation se révélera imparfait, et il serait utile d'utiliser un dispositif pouvant homogénéiser la solution par rotation de la cuve sur elle-même, ou à défaut, une agitation par barreau magnétique.

5°) Contrôle de la température.

On ne pouvait immerger un bulbe du thermomètre dans un volume de l'ordre de 0,1 à 0,2 cm³.

La température de la solution fut donc considérée comme étant celle de la pièce thermiquement isolée, où s'effectuaient les titrages argentopotentiométriques.

6°) Volumétrie.

La solution titrante est délivrée de micropipettes, mais pour maintenir à un minimum, la variation de volume, au point équivalent, le nombre d'incréments utilisables doit être réduit au maximum, ce qui limite le choix des techniques de dosages aux méthodes par extrapolation.

Note.

Il est possible de réaliser des montages potentiométriques pour microméthodes : ainsi, FRID (255) a monté ensemble l'électrode indicatrice et l'électrode standard dans un même assemblage, qui faciliterait les dosages sur des volumes de 1 cm³ au plus.

II°) DESCRIPTION DE QUELQUES DOSAGES EFFECTUES A LA CONCENTRATION 1.10^{-3} ET A LA CONCENTRATION 1.10^{-4} .

A titre de référence, on décrira d'abord le dosage 51, effectué à la concentration 1.10^{-3} dans un volume de 0,2 cm³ : il a été effectué sur une solution de concentration moyenne, et a permis d'estimer valable la transposition des dosages argentopotentiométriques pour un volume de 0,2 cm³.

De la même manière furent ensuite réalisés les dosages dans de faibles volumes, mais pour des dilutions limites ; ces dosages seront comparés aux dosages correspondant réalisés sur 10 cm³, et qui ont été étudiés dans le chapitre précédent.

1°) Réalisation d'un dosage Cl^{-} = 1.10^{-3} , sous un volume de 0,2 cm³.

Le dosage 51 a été réalisé selon ces caractéristiques.

Dosage 51.

Prise d'essai = 7,09 μ Cl^{-}
 = (2,000 $\pm$ 0,005) $\cdot 10^{-7}$ ion-gramme Cl^{-}
 Volume initial = 0,200 cm³
 Volume au point équivalent = 0,212 cm³
 Concentration initiale = 35,5 mg/litre
 = 1.10^{-3} ion-gramme/litre
 Ions étrangers = 1'ion d'électronutralité K^{+} , puis NO_3^{-}
 Force ionique = 0,001
 Température = 20° C

Potentiels au voisinage du point équivalent

$Ag^{+} \cdot 10^{-4}$	E_{mV}	ΔE_{mV}	$(\Delta E / \Delta Ag) 10^{-10}$	$(\Delta Ag / \Delta E) 10^8$
0,0013	+202,5			
0,0015	+212,2	9,7	9,7	485
0,0017	+223,6	11,4	11,4	570
0,0020	+274,9	51,3	34,9	171
0,0022	+333,8	58,9	58,9	295
0,0024	+349,9	16,1	16,1	805
0,0027	+365,7	15,8	15,8	527

Résultats = MD = md = (2,10) $\cdot 10^{-7}$ ion-gramme Cl^{-}
 med = (2,03) $\cdot 10^{-7}$ ion-gramme Cl^{-}
 MED =
 PER =
 DEP =

IV

Courbe
théorique
 $\text{Cl}^- = 0$

D. 51

Dosage 51

$\text{Cl}^- = 2,00 \cdot 10^{-7}$ ion-gramme = 7,09 p.p.m.
 $\text{Cl}^- = 1 \cdot 10^{-3}$ N

Volume initial = 0,200 cm³

Volume au point équivalent
= 0,212 cm³

Solvant pur

Courbe
théorique

$\text{Ag}^+ 10^{-7}$

Fig. (91)

-453-

$1/y' \cdot 10^B$

Dosage 51

$$\text{Cl}^- = (2,000 \pm 0,006) \cdot 10^{-7} \text{ ion-gramme}$$

$$= 7,09 \text{ } \text{Cl}^-$$

Volume initial = 0,200 cm³

Volume au point équivalent
= 0,212 cm³

Solution pure

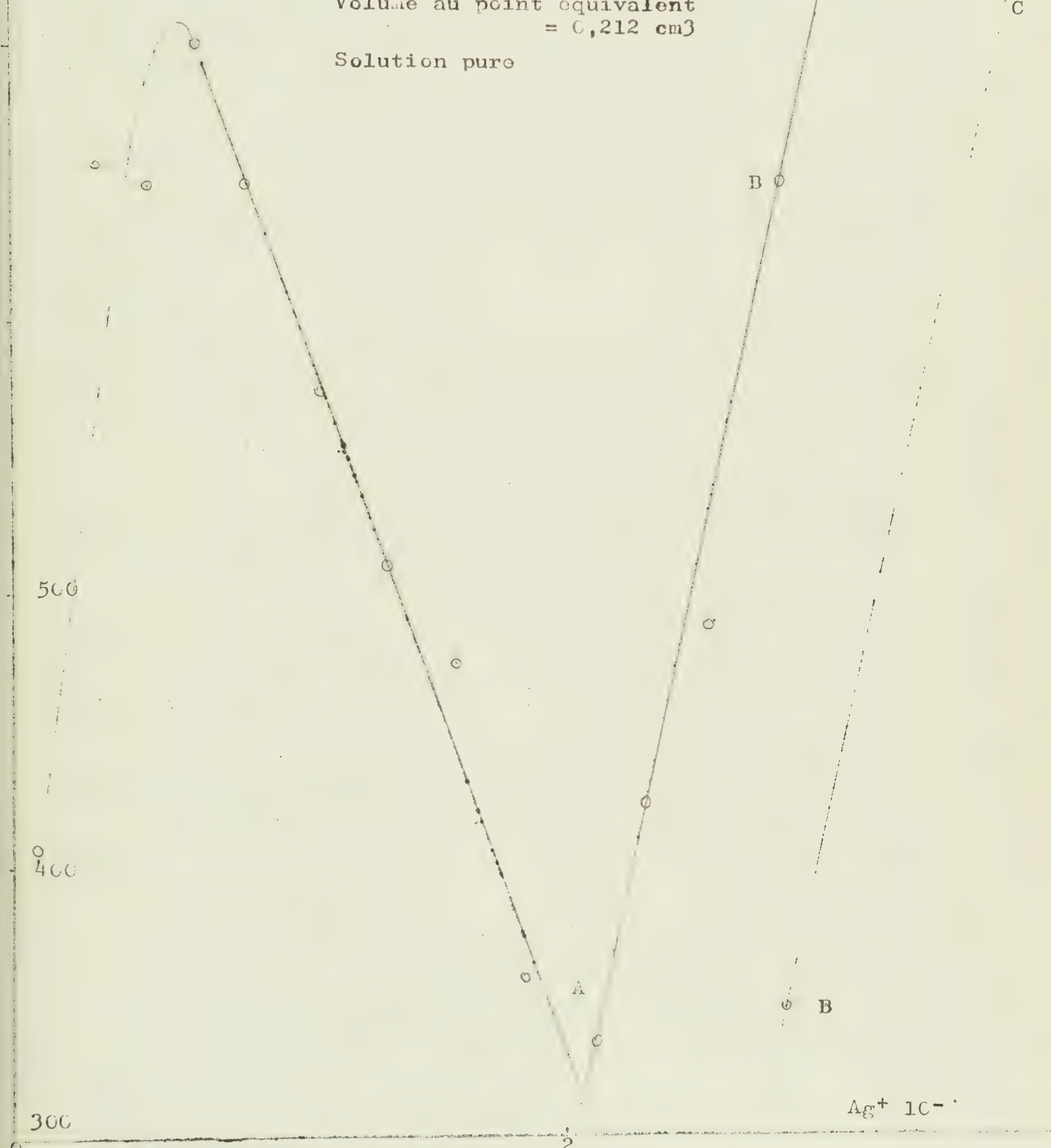


Fig. (92)

Observations : 1) Les potentiels les plus instables sont compris entre 0,011 et $0,0024 \cdot 10^{-4}$, donc de part et d'autre du point équivalent.

2) La courbe de précipitation est symétrique, et régulière ; cependant, le début de précipitation est très progressif, contrairement à la courbe théorique : ce phénomène peut s'expliquer par une agitation insuffisante, qui a retardé la précipitation ; de plus, étant donné que le début de précipitation ne peut être superposé à une courbe théorique, l'utilisation du dosage par D.E.P. ne peut être satisfaisante.

3) Les résultats sont considérés comme très satisfaisants, car la précision est de 1 à 2 % pour un dosage effectué sur un volume de 0,200 cm³, et une prise d'essai de 7,09 Cl⁻.

On remarquera que le dosage par med est le plus intéressant ; car il lui est possible d'utiliser la plupart des points expérimentaux de la courbe de précipitation.

Conclusion.

Le saut de potentiel a été important puisque la concentration initiale en ions Cl⁻ était élevée ; les difficultés attendues ne pouvaient provenir que de la difficulté de manipuler de petits incréments d'ions titrants et d'agiter convenablement.

La régularité de la courbe de précipitation et de la courbe de l'inverse de la dérivée, a montré que, bien que le dosage se soit effectué sur un volume de 0,2 cm³, le problème des manipulations volumétriques était convenablement résolu, si le nombre des incréments d'ions titrants était réduit.

Par contre, le caractère anormal du début de précipitation montre que la difficulté réelle, est d'assurer au précipité en formation, les conditions d'une évolution normale : or, on sait que l'agitation est un facteur prépondérant, ainsi qu'il le sera encore souligné dans les dosages suivants qui ont été effectués sur des dilutions limites.

2°) Dosages effectués à des concentrations limites ($1 \cdot 10^{-4}$) et sous un volume de 0,2 cm³.

a) Dosages effectués sous faible force ionique : Dosage 51 bis.

Dosage 51 bis.

Prise d'essai = 0,709 mg Cl⁻
= $(2,0007 \pm 0,005) \cdot 10^{-8}$ ion-gramme Cl⁻
Volume initiale = 0,200 cm³
Volume au point équivalent = 0,212 cm³
Concentration = 3,55 mg/litre
= $1 \cdot 10^{-4}$ N

2. The second part of the document focuses on the implementation of the proposed changes. It details the steps involved in the transition process, from the initial planning phase to the final execution. This section also addresses the potential challenges that may arise during the implementation and provides strategies to overcome them.

3. The third part of the document discusses the impact of the proposed changes on the organization's overall performance. It highlights the expected benefits, such as increased efficiency and cost savings, and provides a detailed analysis of the potential risks. This section also includes a comparison of the current state of the organization with the proposed changes, illustrating the expected improvements.

4. The fourth part of the document provides a summary of the key findings and conclusions. It reiterates the importance of the proposed changes and the need for continued monitoring and evaluation. This section also includes a list of recommendations for future actions, ensuring that the organization remains committed to the principles of transparency and accountability.

5. The fifth part of the document is a conclusion, summarizing the main points of the document and expressing the author's confidence in the proposed changes. It also includes a statement of the author's commitment to the organization's success and a final note of appreciation for the support and cooperation of all stakeholders.

Dosage 51 bis

$\text{Cl}^- = 0,709$ $\text{Cl}^- = 2,000 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme
 $|\text{Cl}^-| = 1 \cdot 10^{-4}$

Volume initial = 0,900 cm³

Volume au point équivalent
= 0,212 cm³

Solution pure

Courbe expérimentale

E + sta- Courbes
ble théoriques

précipita-
tion visi-
ble

$P_{\text{ClAg}} = 2 \cdot 10^{-10}$

$P_{\text{ClAg}} = 1,56 \cdot 10^{-10}$ Courbe symétrique

E très instable

$\text{Ag}^+ 10^{-7}$

Fig. (93)

-456-

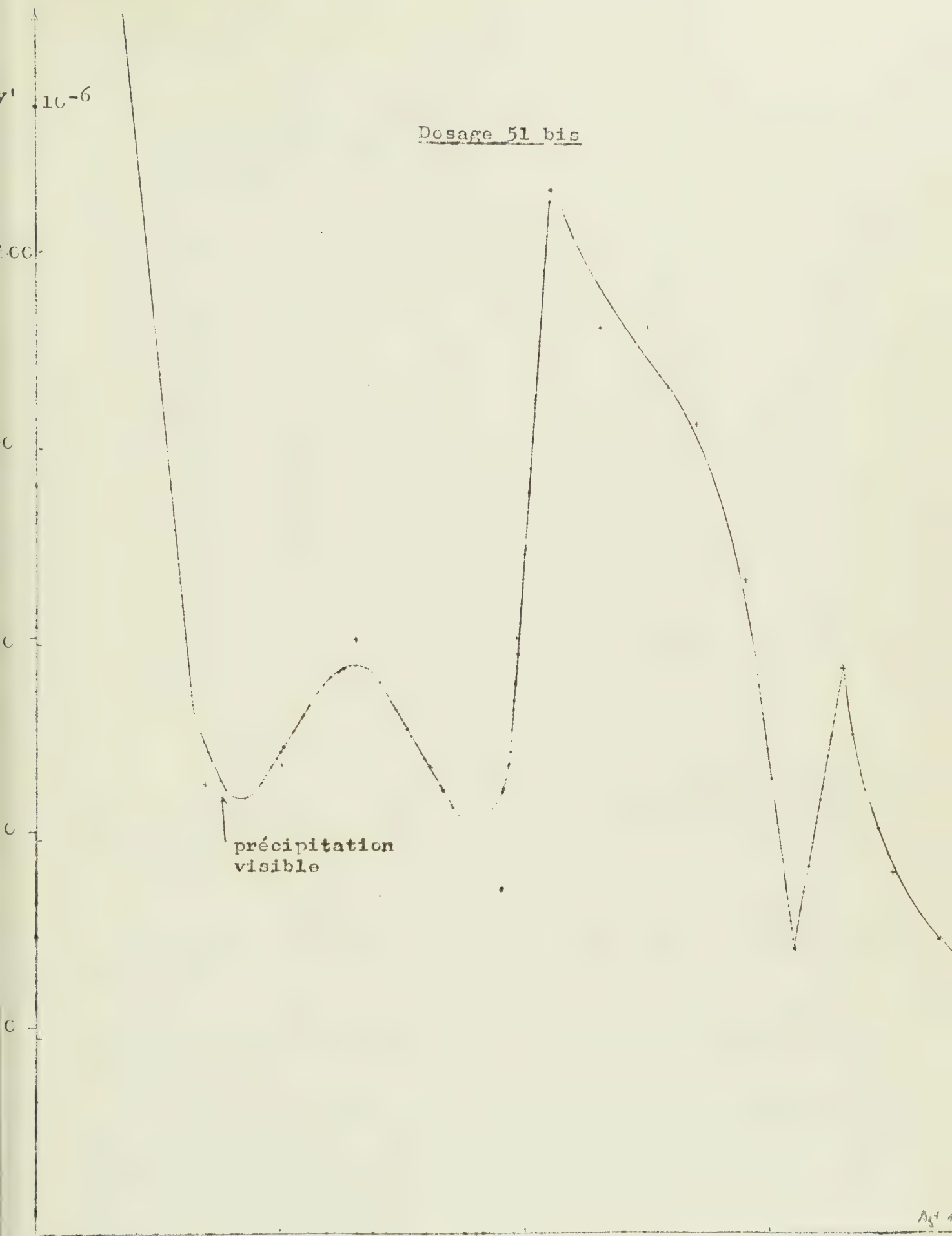


Fig. (94)²

Ions étrangers = 1'ion d'électroneutralité K^+ puis NO_3^-
 Température = $18^{\circ}4$ C
 Force ionique = 0,0001

Potentieux au voisinage du point équivalent.

Ag^+	E_{mV}	E_{mV}	$y' \cdot 10^{-6}$	$1/y' \cdot 10^6$
0,0020	177,8			
0,0040	229,2	51,4	25,7	3,89
0,0060	246,2	17,0	8,5	11,75
0,0080	250,8	4,6	2,3	43,5
0,0120	260,4	9,6	2,4	41,6
0,0140	266,5	6,1	3,05	32,8
0,0180	275,8	9,3	2,38	42,0
0,0200	279,3	3,5	1,75	57,0
0,0220	290,0	10,7	5,35	18,6
0,0240	299,3	9,3	4,65	21,5
0,0260	308,6	9,3	4,65	21,5
0,0280	316,9	8,3	4,15	24,1
0,0300	323,6	6,7	3,35	29,9
0,0320	326,5	2,9	1,45	69,0
0,0340	332,3	5,8	2,90	34,5
0,0360	336,0	3,7	1,85	54,0
0,0380	339,0	3,0	1,5	66,6
0,0400	345,3	6,3	3,15	

Observations :

Ce dosage est la répétition, mais sur 0,2 cm³ seulement, du dosage 62 ; nous devons donc retrouver dans ce dosage, les observations qui ont été faites sur le dosage 62 ; les observations supplémentaires seront à rattacher à l'exécution du dosage sur 0,2 cm³ seulement.

1) Forme de la courbe.

En se reportant aux courbes de précipitation, il est visible que la perturbation déjà apparente dans le premier quart de la courbe du dosage 62, est très fortement amplifiée sur le dosage 51 bis.

En se reportant aux courbes théoriques, aucune superposition n'est possible entre la courbe expérimentale et une des courbes théoriques, phénomène qui a déjà été mentionné dans le dosage 62.

L'irrégularité de la courbe de précipitation est très largement soulignée par le caractère anormal des courbes de la dérivée et de l'inverse de la dérivée, pour les points qui précèdent le point équivalent ; après le point équivalent, ces deux courbes montrent que la précipitation se déroule plus normalement.

$\gamma \cdot 10^{11}$

Dosage 51 bis

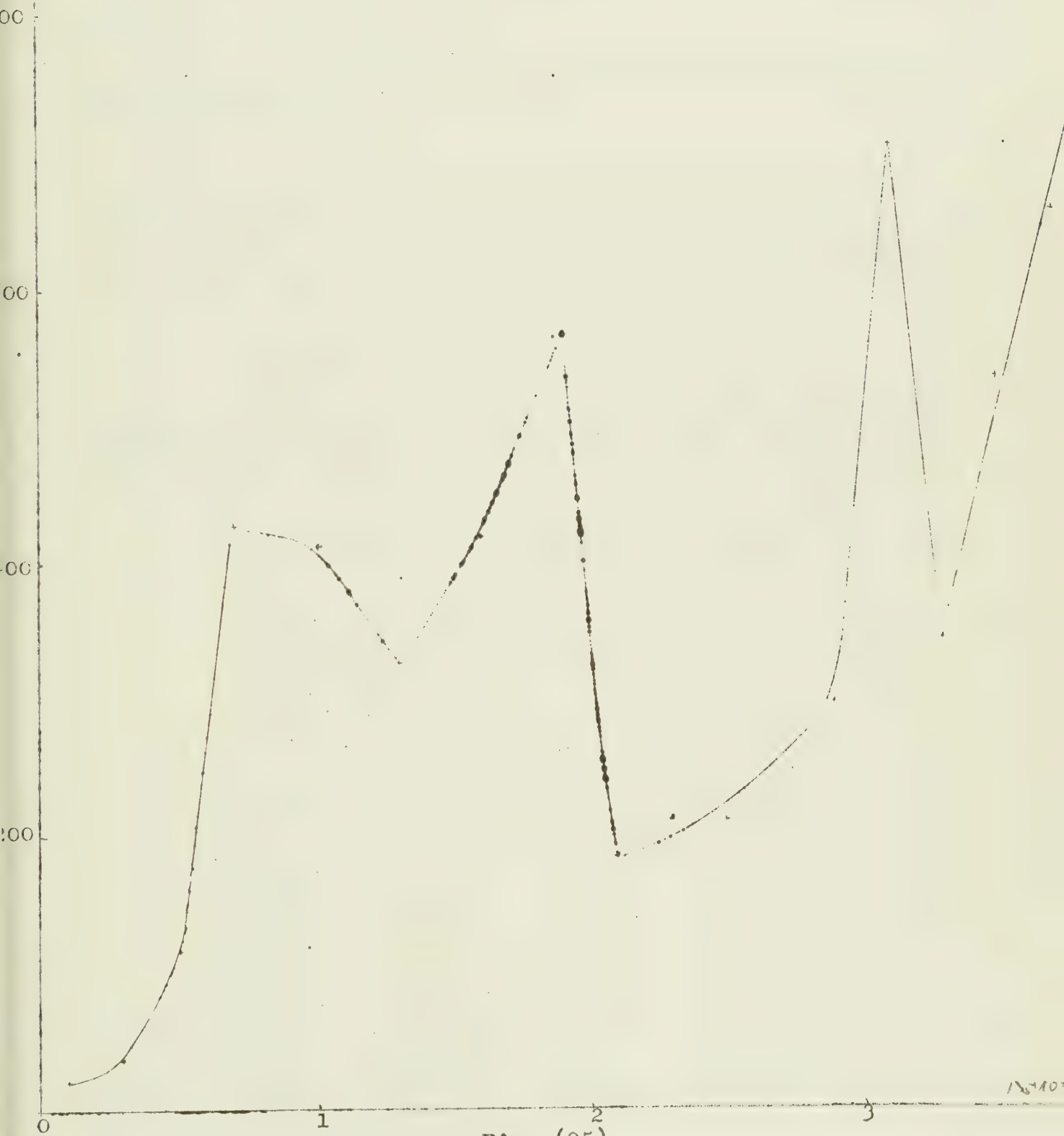


Fig. (95)

2) Résultats.

On ne peut utiliser comme méthode, ni le potentiel équivalent repéré, ni la méthode du début de précipitation par extrapolation.

Les courbes de la dérivée et de l'inverse de la dérivée sont inutilisables.

On pourrait à la rigueur utiliser le maximum de la dérivée, MD, et md, qui lui est identique, et qui donne comme résultat $2,1 \cdot 10^{-7} \text{ Cl}^-$.

Conclusion.

Par dosage sur 0,2 cm³, les anomalies du dosage 62 ont été soulignées, anomalies que l'on peut rattacher à une agitation beaucoup moins efficace ; peu de méthodes de dosage sont applicables valablement dans ces dosages à grandes dilutions, à faible force ionique, et sur volume de 0,2 cm³, puisque les courbes de précipitation sont très déformées.

b) Dosages effectués à force ionique élevée.

La force ionique élevée a été obtenue par addition de SO₄H₂, puisque l'étude effectuée sur des volumes de 10 cm³ a montré que seuls les dosages avec SO₄H₂ donnent un résultat vraiment satisfaisant ; les difficultés rencontrées seront à rapporter au fait d'avoir opéré sur 0,2 cm³.

Nous étudierons le dosage 52. Ce dosage est à rapprocher du dosage 68, lequel a été effectué sur 10 cm³.

Dosage 52.

Caractéristiques = identiques à celles du dosage 51 bis.

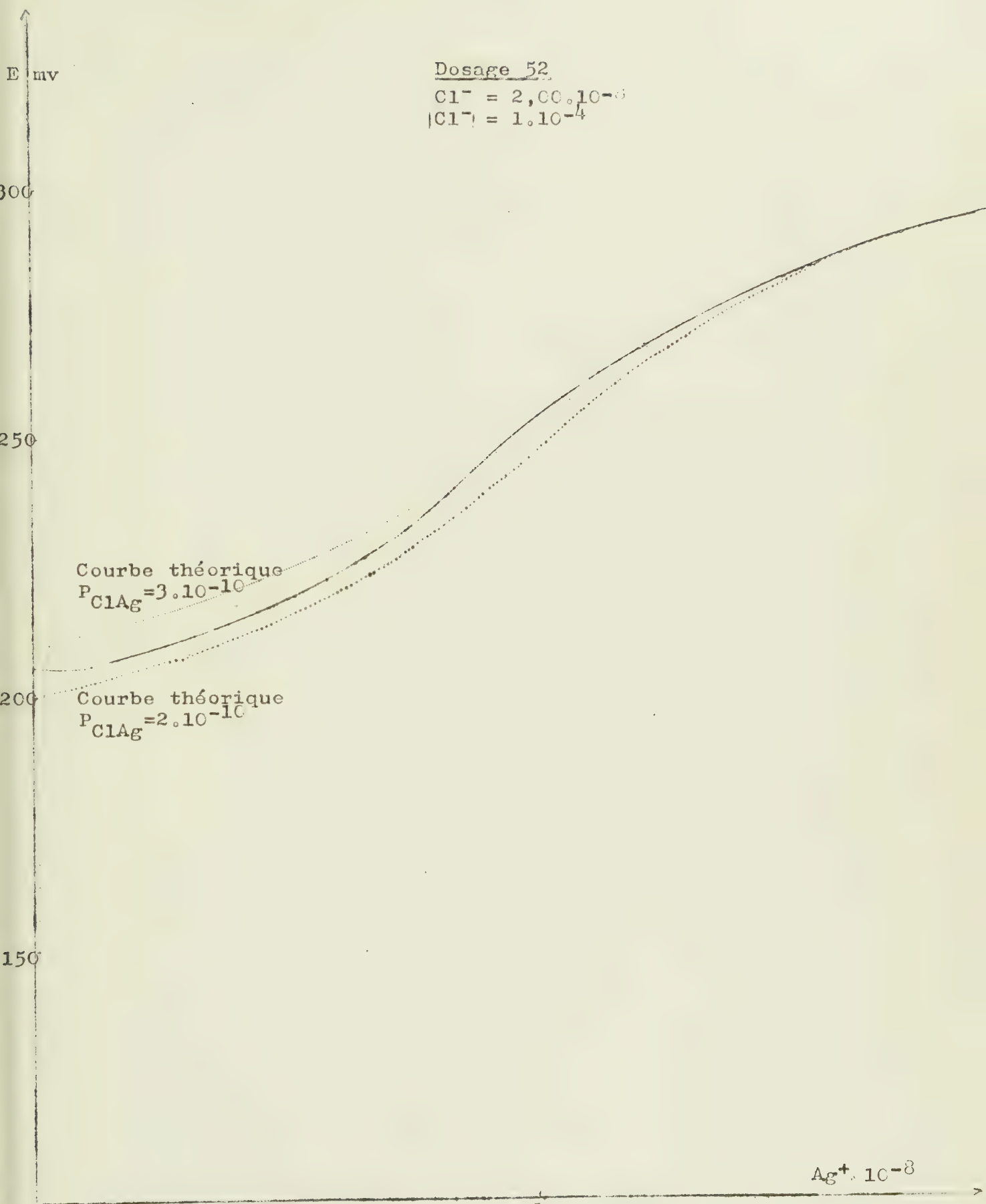
Ions étrangers = SO₄H₂ N/10

Force ionique = 0,25

Température = 18°2 C

Potentiels au voisinage du point équivalent

Ag ⁺ .10 ⁻⁶	E _{liv}	E _{liv}	(ΔAg/ΔE)10 ¹²
C, C100	+219,4		
C, C120	+224,2	4,8	416
C, C140	+231,0	6,8	424
C, C160	+237,0	6,0	394
C, C180	+247,7	10,7	185,8
C, C200	+255,4	7,7	266,
C, C220	+262,3	6,9	290
C, C240	+267,9	5,6	358
C, C260	+273,2	5,3	378
C, C280	+278,4	5,0	400
C, C300	+283,1	4,7	424



1
Fig. (96)

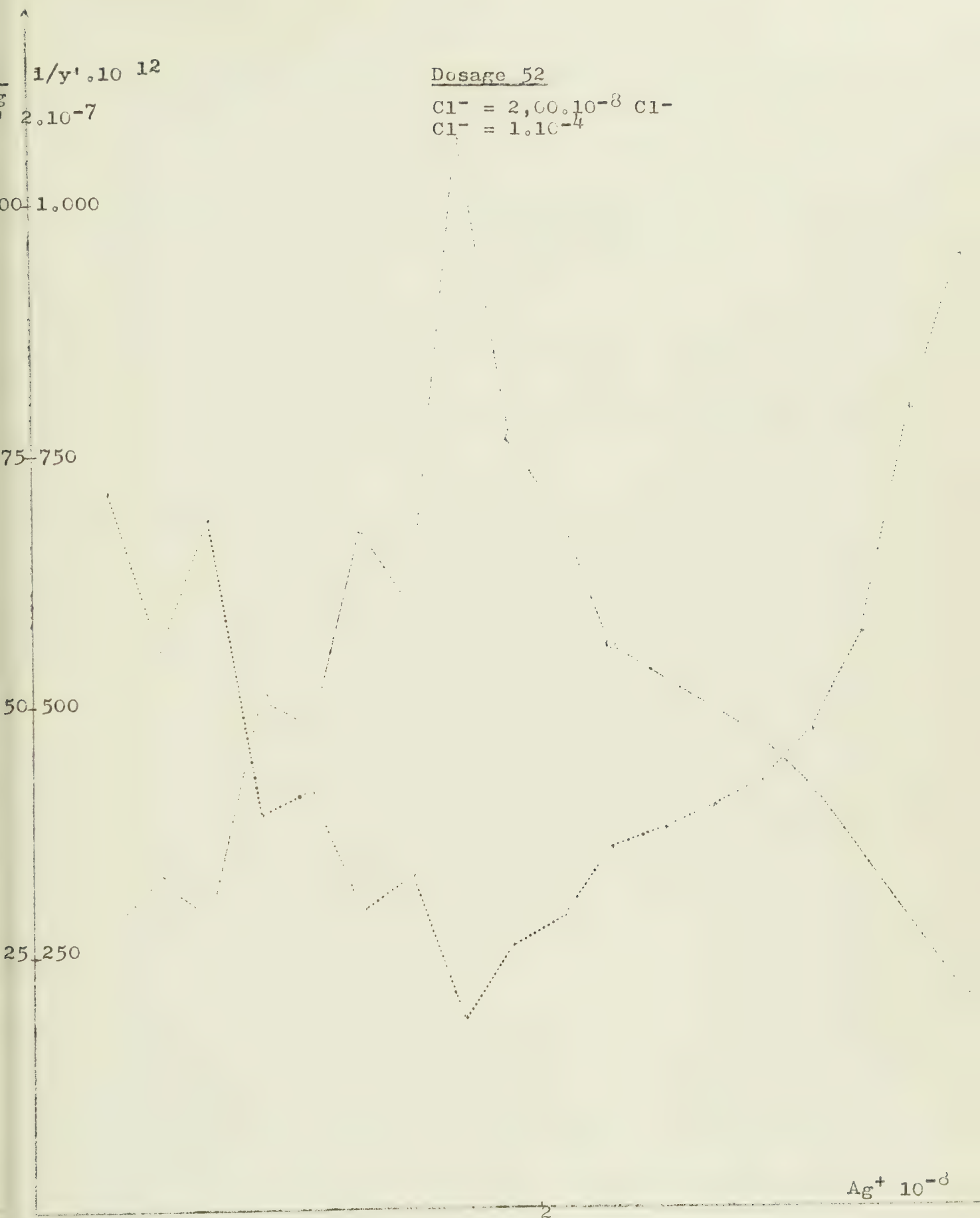


Fig. (97)

niv

Dosage 52

D.E.P.

Courbe expérimentale
 $\text{Cl}^- = \text{C}$
 (décalée de -12,2 mv)

Prise d'essai = $2.000.10^{-4}$

$$\text{Calcul} = \frac{P_{\text{ClAg}}}{\text{D.E.P.}} = \frac{3,1.10^{-10}}{0,16.10^{-5}} = 1,9374.10^{-4}$$

Courbe de précipitation

$\text{Ag}^+ 10^{-5}$

Fig. (98)

Résultats = MD = md = $1,7 \cdot 10^{-8}$

MED =

med =

PER = $2,3 \cdot 10^{-8}$

DEP = $1,94 \cdot 10^{-8}$

Observations : 1) Les potentiels sont stables, en moins de 5 minutes, jusqu'au potentiel +237 mv, ce qui correspond au point $1,6 \cdot 10^{-8}$; par la suite, les potentiels nécessitent 7 à 8 minutes pour une stabilisation à 0,1 mv près.

2) La courbe de précipitation du dosage 52 est régulière, d'une manière générale ; cependant, si l'on considère la courbe de la dérivée, et celle de l'inverse de la dérivée, il apparaît nettement que la partie de la courbe de précipitation la plus satisfaisante est située avant le point équivalent.

Si l'on superpose les courbes de précipitation du dosage 52 et du dosage 68, la superposition n'est possible que jusqu'à $2 \cdot 10^{-8}$, soit jusqu'au point équivalent.

3) Les résultats. Maximum de la dérivée et minimum de la dérivée, sont utilisables, avec une sensibilité suffisante, mais le résultat est obtenu par défaut.

MED et med peuvent difficilement être extrapolés.

Le dosage par potentiel équivalent repéré, donne un résultat de 15 % en excès, en prenant comme potentiel de référence le potentiel équivalent du dosage 68.

Le dosage par localisation du début de précipitation extrapolé, D.E.P., donne par contre un résultat très satisfaisant. Si l'on prend comme produit de solubilité pour ClAg , la valeur de $3,1 \cdot 10^{-10}$, qui a été déterminée dans le dosage 68, et en ayant relevé sur le graphique représentant le début de précipitation du dosage 52, le point de rencontre de la courbe $|\text{Cl}^-| = 0$, (qui est la courbe expérimentale décalée de -12,2 mv), avec l'extrapolation de la courbe 52, soit le point $0,16 \cdot 10^{-5}$, on peut déterminer la quantité initiale d'ions Cl^- en effectuant la calcul suivant :

$$\frac{3,1 \cdot 10^{-10}}{0,16 \cdot 10^{-5}} = 1,9374 \cdot 10^{-4}$$

D.E.P. est donc une excellente méthode.

Conclusion.

La courbe de précipitation du dosage 52 est moins satisfaisante que celle du dosage 68 correspondant, malgré SO_4H_2 N/10 ; ceci peut être attribué à une agitation insuffisante, puisque la cuve était agitée manuellement ; aussi, doit-on envisager le montage d'une microcuve entraînée dans un mouvement rotatif par un dispositif mécanique ; ou encore, envisager une agitation électromagnétique, par

introduction dans la solution d'un petit barreau aimanté, ou une agitation par agitateur vibrant sous l'action d'un électroaimant (voir KIRK) : cependant, la rotation de la cuve sur elle-même doit être la méthode la plus satisfaisante.

Des différentes méthodes de dosages, dans les conditions du dosage 52, les meilleurs résultats ont été obtenus par la méthode du D.E.P. ; MD et md apparaissent prématurément ; MED et med ne peuvent être extrapolés de manière valable, si la précipitation n'est pas régularisée par une bonne agitation ; P.E.R., en se référant au dosage 68, donne une localisation en excès de 15 %.

CONCLUSION SUR LES DOSAGES DANS DE FAIBLES VOLUMES.

1°) Le matériel.

Il est donc parfaitement possible d'effectuer des microdosages sur des solutions dont le volume va de 0,1 cm³ à 1 cm³, sans appareillage spécial d'ultra-microanalyse : une simple microcuve, une microélectrode, un pont de jonction à extrémité capillaire, sont suffisants ; la température de la solution sera prise comme étant identique à celle de la pièce d'expérience, dont la température est stable ou déterminée par un dispositif de climatisation.

La volumétrie s'effectue aisément avec des micropipettes, à graduation subdivisée, et manipulées par aspiration et refoulement, à l'aide d'une seringue ; la solution est délivrée peu à peu de ces micropipettes, comme on le fait des burettes utilisées dans des dosages sur des volumes plus importants.

L'agitation mécanique sera préférée, et la meilleure méthode semble être recherchée dans un dispositif de rotation de la cuve sur elle-même : en se référant aux dosages normaux, on peut admettre, comme suffisante, une vitesse de rotation de 2 tours par seconde.

On doit également noter la possibilité d'une évaporation sensible du solvant dans ces microdosages.

2°) Conclusion sur les dosages effectués.

Le premier dosage rapporté, effectué à la concentration 1.10^{-3} , a surtout montré qu'une telle méthode donnait des résultats satisfaisants dans le cas de concentration normale : par conséquent, les difficultés que l'on peut rencontrer, pour d'autres concentrations, ne pourront être attribuées à des difficultés volumétriques, ou à une insuffisance du montage potentiométrique.

Cependant, ce premier dosage a montré que l'agitation aurait dû être plus énergique ; de plus, comme le nombre des incréments de réactif titrant est forcément réduit, dans le cas de tels microdosages, ce titrage a montré la supériorité de la technique de détermination du point équivalent, par le procédé med, sur le procédé MED.

Quant aux dosages effectués sur des concentrations limites de 1.10^{-4} , ils ont montré que les difficultés rencontrées dans le cas des dosages sur 10 cm³, ont été amplifiées, en passant sur 0,2 cm³, par une agitation insuffisante.

Dans le cas d'une force ionique faible, la courbe de précipitation est très anormale jusqu'au point équivalent ; même la technique du maximum de la dérivée, MD, ne peut être utilisée d'une manière satisfaisante.

Dans le cas de l'utilisation de SO_4H_2 0,1 N, une étude détaillée de la dérivée, et de l'inverse de la dérivée, montre que la régularité de la courbe de précipitation n'est pas parfaite ; la détermination du point équivalent par MD ou md, est parfaitement valable, mais les méthodes par extrapolation MED et med, ne pourront être utilisées valablement tant qu'une agitation efficace n'aura pas été réalisée.

Cependant, il semble que le début de précipitation s'effectue normalement en présence de SO_4H_2 0,1 N, et l'application de la technique de dosage par D.E.P. donne des résultats très satisfaisants.

Finalement, il est donc parfaitement possible de doser 0,3 Cl^- , contenu dans 0,1 cm³ de solution aqueuse à la concentration de 1.10^{-4} , avec une précision de 1 à 2 %. (limite = $3.10^{-2} \mu$)

On peut extrapoler cette technique de microdosages, à la détermination des autres halogénures, Br^- et I^- , d'une part, pour une prise d'essai identique en ion-gramme, soit 0,8 μ de Br^- ou 1,27 μ I^- dans un volume de 0,1 cm³. On doit pouvoir l'extrapoler à de plus faibles quantités d'ions Br^- et Cl^- , puisque les produits de solubilité des bromures et iodures d'argent, sont très inférieurs à ceux du chlorure d'argent, et permettent d'obtenir le même saut de potentiel pour des concentrations encore plus petites.

Ces produits de solubilité étant de l'ordre de 1.10^{-12} pour BrAg et 1.10^{-16} pour IAg , on doit opérer dans les mêmes conditions que pour $[\text{Cl}^-] \approx 10^{-4}$, pour $[\text{Br}^-] = 10^{-5}$ et $[\text{I}^-] = 10^{-7}$, ce qui correspond à 0,083 μ Br^- ou 0,0015 μ pour I^- , dans 0,1 cm³ de solvant. (limite = 0,008 μ pour Br^- et 0,0015 μ pour I^-).

(2) théoriquement

DOSAGES EN MILIEU HYDRO-ORGANIQUE.

Après avoir atteint les limites de dilution des solutions à titrer, puis celles des volumes de ces solutions, il est possible de dépasser encore les $0,3\mu$ de Cl^- par cm^3 , en utilisant un solvant organique en miscibilité avec l'eau, ou les $0,08\mu$ de Br^- , et les $1,3 \cdot 10^{-3}\mu$ de I^- .

En effet, l'insolubilité des halogénures d'argent s'accroît considérablement lorsque l'on utilise comme solvant, au lieu de l'eau seule, un mélange en proportions connues d'eau et d'éthanol ou d'acétone, par exemple.

De tels solvants ne sont pas d'usage habituel au laboratoire, tout au moins en argentopotentiométrie ; ces solvants hydro-organiques sont une difficulté dans les mesures volumétriques, car ils sont très volatils, et de ce fait, la manipulation de faibles incréments d'ions titrants à l'aide de micropipettes devient délicate ; d'autre part, dès que la richesse en solvant organique devient importante, et du fait de la grande variation de la solubilité selon le pourcentage d'eau, on doit utiliser des solutions titrantes contenant le même solvant organique et en même proportion que pour la solution en titrage.

Au cas où l'halogénure à titrer serait en solution aqueuse, SCHWARTZ et SCHLOESSEN (156) recommandent l'utilisation d'un flacon de forme spéciale permettant l'évaporation tout en évitant les pertes par entraînement.

Les dosages qui ont été réalisés, l'ont été avec deux solvants organiques très courants au laboratoire : l'alcool éthylique ou l'acétone. SCHWARTZ et SCHLOESSEN (156) utilisèrent également ces deux solvants mais en préférant l'acétone ; ils utilisèrent cependant un additif peu courant, le perchlorate d'ammonium.

Quant à KRYUKOV (239), il a utilisé comme solvant hydro-organique, soit l'éthanol soit l'acétone, au taux de 90 % en solvant organique acidifié par une goutte de SO_4H_2 2 N pour 10 cm^3 de solution. La solution titrante est NO_3Ag 10^{-2} ou 10^{-3} N, et les potentiels sont lus juste après l'addition de NO_3Ag , sauf dans la zone du point équivalent où l'attente avant mesure de E fut de 2 à 3 minutes.

TETSU KASHIMA (366) utilise l'isopropanol à 80 % et H_2O à 20 %, comme solvant hydro-organique, ou l'acétone, avec comme additif le phtalate acide de sodium, pour augmenter la force ionique.

Dans le cas d'un milieu hydro-alcoolique, nous rapporterons le dosage 69 ; le mélange des deux solvants a été effectué dans la proportion de 50 % ; la courbe de titrage sera comparée à une courbe théorique, calculée en déterminant le produit de solubilité de

ClAg, par application de la formule théorique, (voir partie théorique), qui permet de calculer les produits de solubilité par comparaison de courbes expérimentales, réalisées à la même concentration. Ce dosage donnera des enseignements importants, non seulement sur la quantité minima d'ions Cl^- que l'on peut titrer dans un tel solvant, mais également sur l'évolution des précipités.

Dans le cas d'un milieu hydro-acétonique, le dosage 69 bis sera effectué sur un solvant 25 % d'eau, 75 % d'acétone et le dosage 70, dans un mélange de 12 % d'eau et de 98 % d'acétone. L'influence de l'acétone sur les dosages des chlorures sera étudiée comme pour le dosage 69, à la fois dans le but de doser des quantités aussi petites que possible d'ions Cl^- , et également dans l'étude de l'influence des solvants organiques sur l'évolution des précipités.

Des solvants hydro-acétoniques, allant jusqu'à 98 % d'acétone ont été également utilisés pour des titrations acides-bases, de nitrocelluloses, par LEAKE et REYNOLDS (360), et par conséquent, si des résultats satisfaisants ont été obtenus aussi bien en argentopotentiométrie qu'en mesure de pH, l'usage de tels solvants est certainement généralisables à de nombreuses techniques de dosages physicochimiques et chimiques.

Nous verrons finalement que les solvants hydro-organiques intéressent aussi bien la mise au point de dosages des ions chlorure, dans des solutions extrêmes diluées, que le perfectionnement de la technique habituelle de précipitation.

En complément de ces dosages effectués avec des proportions très différentes d'eau et de solvant organique miscible, on montrera que l'action principale du solvant organique est une diminution de la solubilité du chlorure d'argent, et non pas une augmentation importante de la concentration, le volume réel d'eau dans l'unité de volume étant diminué par la présence d'un pourcentage notable de solvant organique.

On doit noter la possibilité d'effectuer des titrations potentiométriques des ions Cl^- , Br^- et I^- , isolément ou ensemble, dans des solvants anhydres, tels que CH_3COCK , HCOOH ou $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}$, avec des électrodes Ag, AgCl, AgBr ou AgI, mais avec comme réactif titrant, non plus Ag^+ , mais avec de l'acétate thalleux, TOMICEK (233).

I°) DOSAGES EN MILIEU HYDRO-ALCOOLIQUE.

Le dosage 69 a été effectué avec un solvant à 50 % d'alcool éthylique. Après un extrait de la fiche d'analyse, les observations données porteront sur le mode de préparation de la solution titrante, la stabilité des potentiels, sur la forme de la courbe, la nature du précipité et sur les différentes techniques de dosage qui peuvent être utilisées.

E mv

Dosage 69

$$\text{Cl}^- = 2,18 \cdot 10^{-6}$$

$$|\text{Cl}^-| = 1,09 \cdot 10^{-4}$$

Solvant = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 50 %

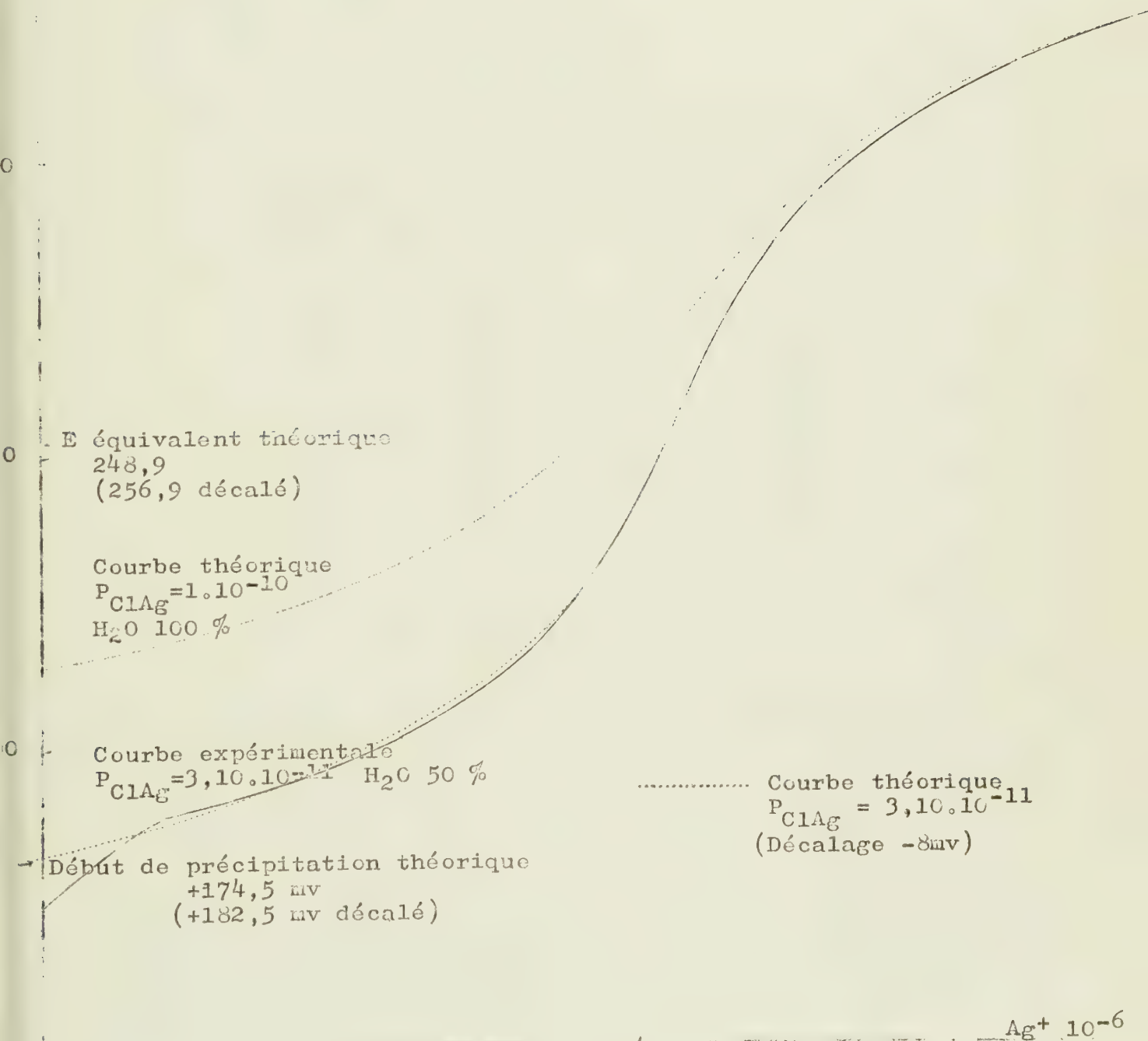


Fig. (99)

Dosage 69.

Prise d'essai = $71,39 \mu\text{-Cl}^-$ ion-gramme
 = $2,18.10^{-6}$ ion-gramme Cl^-
 Volume initial = 20 cm³
 Volume au point équivalent = 20,41 cm³
 Concentration = 3,8695 mg/litre
 = $1,09.10^{-4}$ ion-gramme/litre
 Nature du solvant = Eau/Ethanol = 50/50
 Ions étrangers = $\text{NO}_3\text{K N}/10$
 Force ionique = 0,1
 pH =
 Température initiale = 20° C
 au point équivalent = 21° C
 finale = 20°8 C

Potentieux au voisinage du point équivalent

$\text{Ag}^+.0,917.$ 10^{-5}	E_{mv}	$(E/\Delta\text{Ag})2.10^4$	$(\Delta\text{Ag}/\Delta E)5.10^6$
C,10	+198,2		
C,12	+202,2	4,1	238
C,14	+207,7	5,4	185
C,16	+214,7	7,1	141
C,18	+225,1	10,4	96
C,20	+240,3	15,2	65,8
C,22	+261,5	21,2	47,2
C,24	+280,8	19,3	31,8
C,26	+293,1	12,3	81,3
C,28	+302,3	9,2	109
C,30	+309,3	7,0	143

Résultats = MD = md = $2,10.10^{-6}$ ion-gramme $\text{Cl}^- .0,917$
 MED = $2,15.10^{-6}$.C,917
 med = $2,15.10^{-6}$.C,917

Observations : 1) La solution de NO_3Ag , solution titrante, doit avoir le même titre alcoolique que la solution à titrer ; cette solution titrante a été préparée extemporanément, par addition dans un ballon jaugé, d'une solution aqueuse de NO_3Ag de titre connu, dont le volume a été mesuré comme étant égal à la moitié de la capacité du ballon jaugé, solution que l'on complète jusqu'au trait de jauge, par de l'alcool éthylique pur.

Toutes les solutions hydro-organiques de NO_3Ag seront ainsi préparées, et de manière extemporanée, car il n'a pas été fait d'étude préalable de la stabilité du titre, de telles solutions. Ces solutions devront être étalonnées sur une solution de concentration connue en ions Cl^- , afin de pouvoir affirmer l'exactitude de la concentration de la solution NO_3Ag .

Notons que d'après JANDER et IMIEG (157), qui dosèrent 1 μg de Cl^- dans un solvant à 96 % ethanol, il existerait une erreur systématique d'environ 10 %, provenant probablement d'impuretés non éliminables de l'alcool. Cependant, d'après SIECKMANN et GRUNWALD (213), étudiant la force électromotrice d'une électrode Ag/ClAg avec un solvant éthanol-eau, ont confirmé les travaux d'ANDERSON, montrant que dans cette cellule il y avait formation irréversible de HCl à une vitesse appréciable. Comme ces expériences ont dû être réalisées avec des réactifs de grande pureté, il doit être envisagé une action possible des solvants organiques sur les précipités d'halogénure d'argent.

2) Les potentiels des premiers points de la courbe $0,20 \cdot 10^{-4}$, $0,40 \cdot 10^{-4}$, diminuent peu à peu. A $0,60 \cdot 10^{-4}$, le potentiel est sensiblement stable ; en même temps, on note l'apparition d'un léger trouble due à la précipitation. Pour $0,80 \cdot 10^{-4}$, la solution devient nettement trouble. Les potentiels les plus stables sont à $1,00 \cdot 10^{-4}$; les potentiels sont ensuite stables, donc varient moins de 0,1 mv par minute, à partir de $1,40 \cdot 10^{-4}$.

3) Le précipité final est un précipité très fin, donc très divisé.

4) La courbe de titrage se caractérise selon les points suivants :

- Amplitude de la courbe : on observe à l'examen de la courbe de titrage, relativement à la courbe du même dosage, mais dans de l'eau sans addition de solvant organique, que la variation de potentiel entre le début et la fin du dosage est plus importante. Le début de précipitation est avancé d'environ 24 mv.

Si l'on calcule la valeur du produit de solubilité de ClAg dans le dosage 69, à l'aide des formules théoriques, en se basant sur deux points homologues du dosage 69 et du dosage théorique $\text{P}_{\text{ClAg}} = 1 \cdot 10^{-10}$, on détermine pour le dosage 69, un produit de solubilité égal à $3,10 \cdot 10^{-11}$; par conséquent le produit de solubilité a été diminué 32 fois.

- La courbe de précipitation est régulière ; comme le montre la courbe de la dérivée et celle de l'inverse de la dérivée ; l'inverse de la dérivée montre seulement que le départ de la précipitation se fait progressivement, et non pas brusquement comme nous l'indique la théorie.

La courbe peut également être étudiée par rapport à la courbe théorique construite à l'aide de la valeur $3,10 \cdot 10^{-10}$ pour le produit de solubilité de ClAg ; cette courbe théorique est mentionnée sur la courbe du dosage 69 en tenant compte du décalage de -8 mv, décalage qui est calculé en comparant les valeurs du dosage 69, en excès maxima d'ions Ag^+ , aux valeurs théoriques correspondantes ; dans ces conditions, nous observons une excellente superposition des deux courbes, sauf en début de précipitation, et également aux deux tiers environ du dosage, calculés à partir du point zéro.

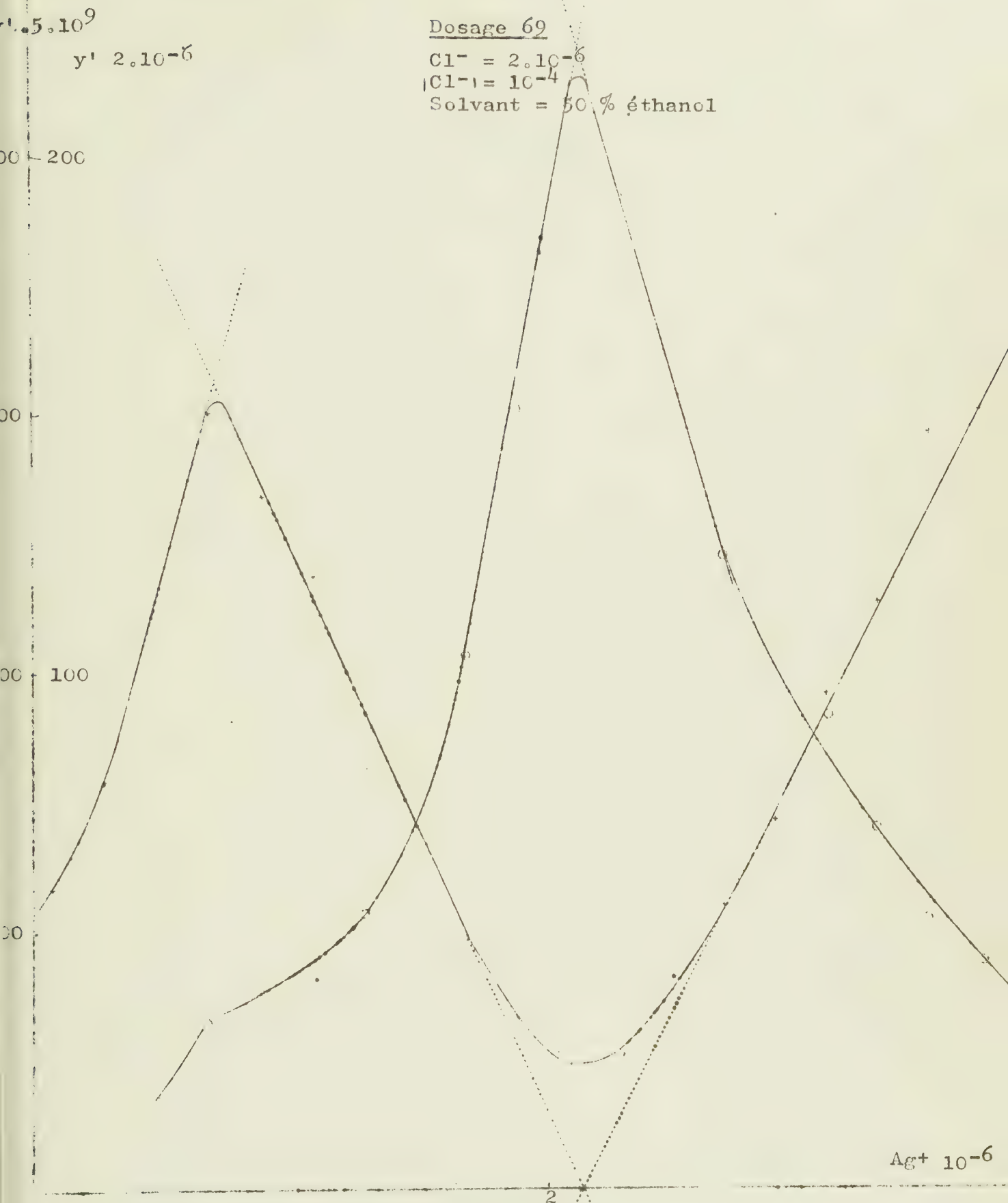


Fig. (100)

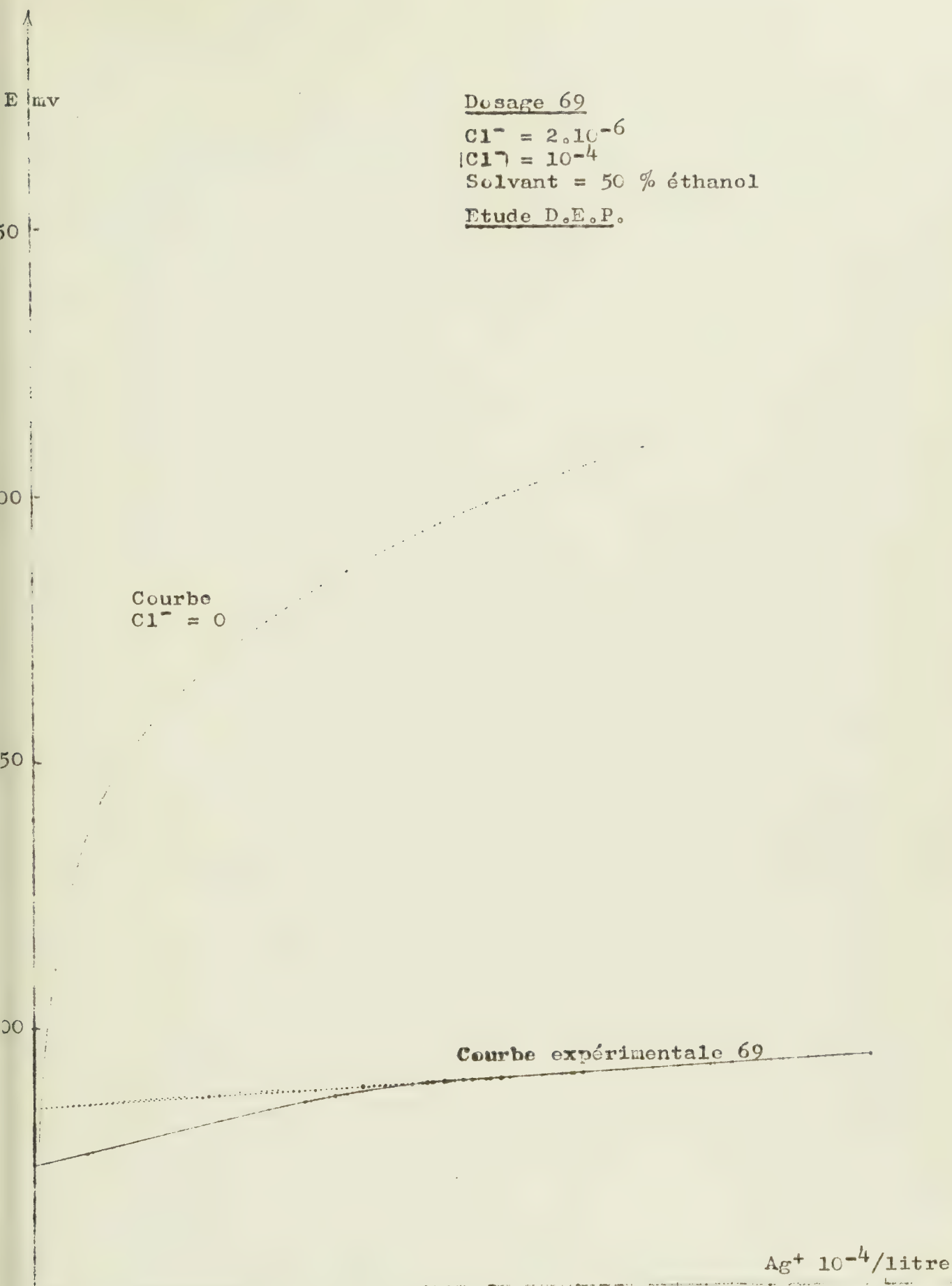


Fig. (101)

E mv

Dosage 69

$\text{Cl}^- = 2 \cdot 10^{-6}$

$|\text{Cl}^-| = 10^{-4}$

Solvant = 50 % éthanol

Etude D.E.P.

00

50

00

50

$\text{Cl}^- = 0$

Courbe de précipitati

$\text{Cl}^- = 0$

$\text{Ag}^+ 10^{-7}$

Ag^+ ajouté

Fig. (102)

-474-

La coïncidence des courbes théoriques et expérimentales est très supérieure à celle observée entre courbes théoriques et courbes expérimentales dans un solvant H_2O N/10 en NO_3K : donc la présence de 50 % de $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ régularise très nettement les courbes de précipitation et par conséquent favorise l'utilisation des méthodes de dosage par extrapolation ; seule la méthode d'extrapolation du début de précipitation ne pourra être utilisée avec une précision suffisante, le début de précipitation s'effectuant anormalement.

- Les différentes techniques de dosages. La méthode du potentiel équivalent repéré, P.E.R., est certainement valable, puisque la courbe de précipitation est très régulière au niveau du point équivalent ; si l'on suppose qu'il est connu à 0,2 mv près, le résultat sera compris entre 2,13 et 2,17. 10^{-4} , soit à 1 % près au maximum.

Le maximum de la dérivée, MD, ou le minimum de l'inverse de la dérivée, md, donnent comme résultat $2,10 \pm 0,10 \cdot 10^{-4}$, donc avec une précision de l'ordre de 5 % ; mais en augmentant le nombre des incréments, on obtiendra facilement une précision de 2,5 %.

Le maximum extrapolé de la dérivée, MED, donne $2,15 \cdot 10^{-4}$, avec une précision de 1 % au maximum.

Le minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée, donne le même résultat avec la même précision.

Le dosage par extrapolation du début de précipitation, D.E.P., est rendu peu précis, car la courbe expérimentale n'est pas superposable à la courbe théorique, dans les premières parties de la précipitation, mais correspond à un PcIAg de $3,01 \cdot 10^{-11}$. Sur la fig. (99), l'extrapolation permet de tracer une courbe de précipitation virtuelle, que l'on reporte sur la figure suivante, fig. (101) à grande échelle ; le point d'intersection permet de calculer la valeur $2,15 \cdot 10^{-4}$, avec comme limite 2,13 et 2,17 soit à 1 % près, donc avec la même sensibilité que PER, MED ou md.

Si l'on compare maintenant la courbe en solvant hydro-alcoolique et la courbe correspondante en solvant aqueux, on remarque que le saut de potentiels est de +80 mv pour le solvant aqueux et de +130 mv en milieu hydro-alcoolique ; par conséquent, si les incréments de réactif sont tels que la variation de potentiel est de 10 mv d'un point à l'autre de la courbe, on disposera de 4 points de part et d'autre du point équivalent dans le cas du solvant aqueux et de 6 points pour le solvant hydro-alcoolique à 50 % : on dispose donc de moitié plus de points dans le cas du dosage en solvant hydro-alcoolique à 50 %, que pour un solvant H_2O seul.

Conclusion.

Le dosage 69 effectué à la concentration $1 \cdot 10^{-4}$ dans un solvant eau/alcool éthylique à partie égale, a donné les renseignements suivants :

1°) Les potentiels sont fortement stabilisés par rapport au même dosage effectué en milieu aqueux.

2°) La courbe de précipitation est superposable à la courbe théorique, sauf en début de précipitation, où la précipitation ne se produit pas d'une manière franche.

3°) L'amplitude de la courbe est beaucoup plus importante que dans le dosage aqueux, et correspond à un produit de solubilité de $3,01.10^{-11}$; la présence de 50 % d'alcool éthylique a donc diminué de 30 fois environ le produit de solubilité.

4°) Cette amplitude plus importante de la courbe permet de disposer de moitié plus de points à espacement de 10 mv.

5°) Enfin, la plupart des méthodes de dosage sont utilisables, avec une précision de 1 à 2 % pour les plus sensibles.

6°) Cependant, des précautions particulières semblent devoir être prises quant à la préparation de la solution titrante de NO_3Ag en solvant hydro-organique.

II°) DOSAGES EN MILIEU HYDRO-ACETONIQUE.

Dans ce solvant, deux dosages seront rapportés ; le dosage 69 bis, dont le solvant comporte 25 % d'eau et 75 % d'acétone, et le dosage 70, dont le solvant comprend 2 % d'eau seulement, les 98 % restant étant de l'acétone.

Pour chacun de ces dosages, après l'énumération des caractéristiques, provenant des fiches de dosage, on étudiera la stabilité des potentiels, la nature du précipité, la forme de la courbe de titrage, (que l'on comparera à la courbe théorique correspondante), enfin, les différentes techniques de dosage.

1°) Dosage 69 bis : acétone/eau = 75/25.

Caractéristiques = identiques à celles des dosages 56 en milieu aqueux, et 69 en milieu alcoolique.

Nature du solvant = solvant hydro-acétonique : acétone 75 %

Ions étrangers = $\text{NO}_3 \text{ K N/10}$

Force ionique = 0,1

pH =

Température = 20° C

Potentiels au voisinage du point équivalent.

E mv

Dosage 69 bis

$\text{Cl}^- = 2.10^{-6}$

$[\text{Cl}^-] = 10^{-4}$

Solvant = 75 % acétone

Courbe de précipitation

00

50

Théorique

$P_{\text{ClAg}} = 1.10^{-10}$

Solvant H_2O 100 %

00

50

Expérimental

$P_{\text{ClAg}} = 1.85.10^{-12}$

Solvant 75 % acétone

$\text{Ag}^+ 10^{-6}$

Fig. (103)

-477-

$\text{Ag}^+ \cdot 10^{-5}$ 0,8772	E_{mv}	ΔE_{mv}	$(\Delta E / \Delta \text{Ag}) \cdot 10^{-7}$	$(\Delta \text{Ag} / \Delta E) \cdot 10^7$
0,10	+137,8			
0,12	+142,2	4,4	4,4	228
0,14	+147,3	5,1	5,1	196
0,16	+153,8	6,5	6,5	154
0,18	+162,8	9,0	9,0	111
0,19	+168,9	6,1	12,2	82
0,20	+177,1	8,1	16,2	61,8
0,21	+187,7	10,6	21,2	47,2
0,22	+206,8	19,1	38,2	26,1
0,23	+242,9	36,1	72,2	13,9
0,24	+270,4	27,5	55,0	18,2
0,25	+285,1	14,7	29,4	34
0,26	+294,2	9,1	18,2	55
0,28	+306,4	12,2	12,2	82
0,30	+314,6	8,2	8,2	122

Résultats = MD = md = $2,25 \cdot 10^{-6} \cdot 0,877$ ion-gramme
MED = $2,26 \cdot 10^{-6} \cdot 0,877$ ion-gramme
med = $2,28 \cdot 10^{-6} \cdot 0,877$ ion-gramme

Observations : 1) La solution titrante de NO_3Ag a été préparée extemporanément en utilisant la même méthode que pour le solvant hydro-alcoolique du dosage 69 ; l'acétone étant plus volatil que l'alcool, et sa proportion dans le solvant étant plus importante, il est nécessaire d'effectuer les manipulations à l'aide des micropipettes, avec rapidité, car le niveau d'un tel liquide contenu dans une micropipette, ne reste stable que pendant quelques secondes seulement. L'utilisation de solvants moins volatils est donc recommandée.

D'autre part, la constance du titre des solutions acétoniques de NO_3Ag , n'ayant pas été mise en évidence, il est recommandé de ne préparer de telles solutions que de manière extemporanée, et de vérifier l'exactitude de leur concentration, par dosage contre une prise d'essai connue de ClK .

2) Les mesures de potentiel ont été effectuées après 2 minutes d'agitation, suivies de 2 minutes de repos ; le potentiel initial, correspond donc à $\text{Ag}^+ = 0$, et est : $E = +116$ mv ; ce potentiel est très stable. Tous les potentiels suivants, mesurés tout au long de la courbe de précipitation, sont stables, c'est-à-dire que leur variation est inférieure à 0,1 mv par minute.

3) La précipitation se visualise à +113,8 mv sous la forme de l'apparition d'un louche dans la solution ; ce phénomène ne provoque d'ailleurs pas d'instabilité dans le potentiel ; le précipité finalement obtenu, est un fin précipité.

4) La courbe de précipitation est très régulière, et elle est superposable à la courbe théorique, construite

$$y' \cdot 10^{-7}$$

$$1/y' \cdot 10^{10}$$

Dosage 69 bis

$$Cl^- = 2 \cdot 10^{-6}$$

$$|Cl^-| = 10^{-4}$$

Solvant = 75 % acétone

Courbes dérivée et inverse de la dérivée.

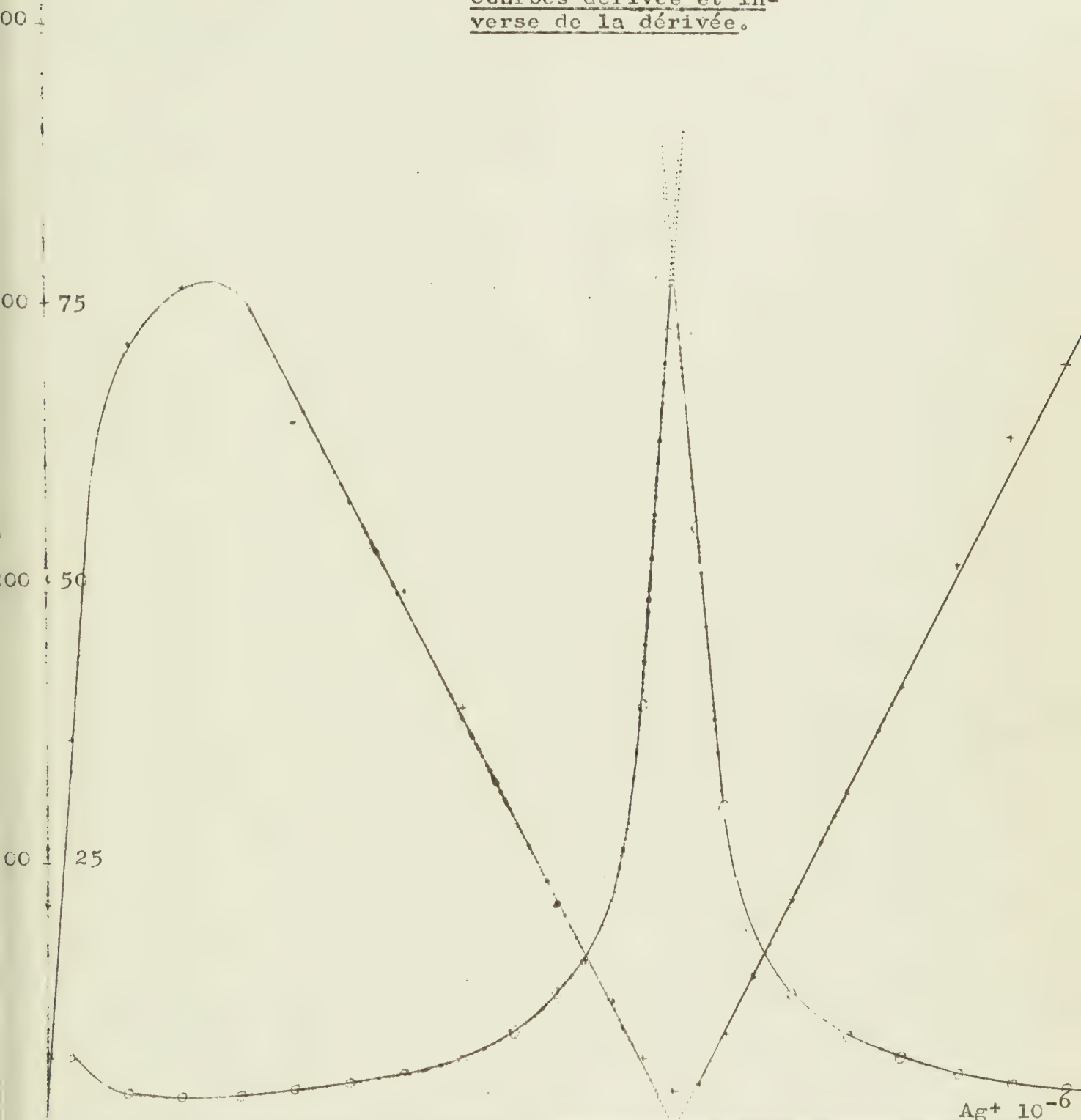


Fig. (104)

E mv

Dosage 69 bis

$$Cl^- = 2 \cdot 10^{-6}$$

$$|Cl^-| = 10^{-4}$$

$$P_{ClAg} = 2,147 \cdot 10^{-12}$$

Solvant = 75 % acétone

50

00

50

00

0

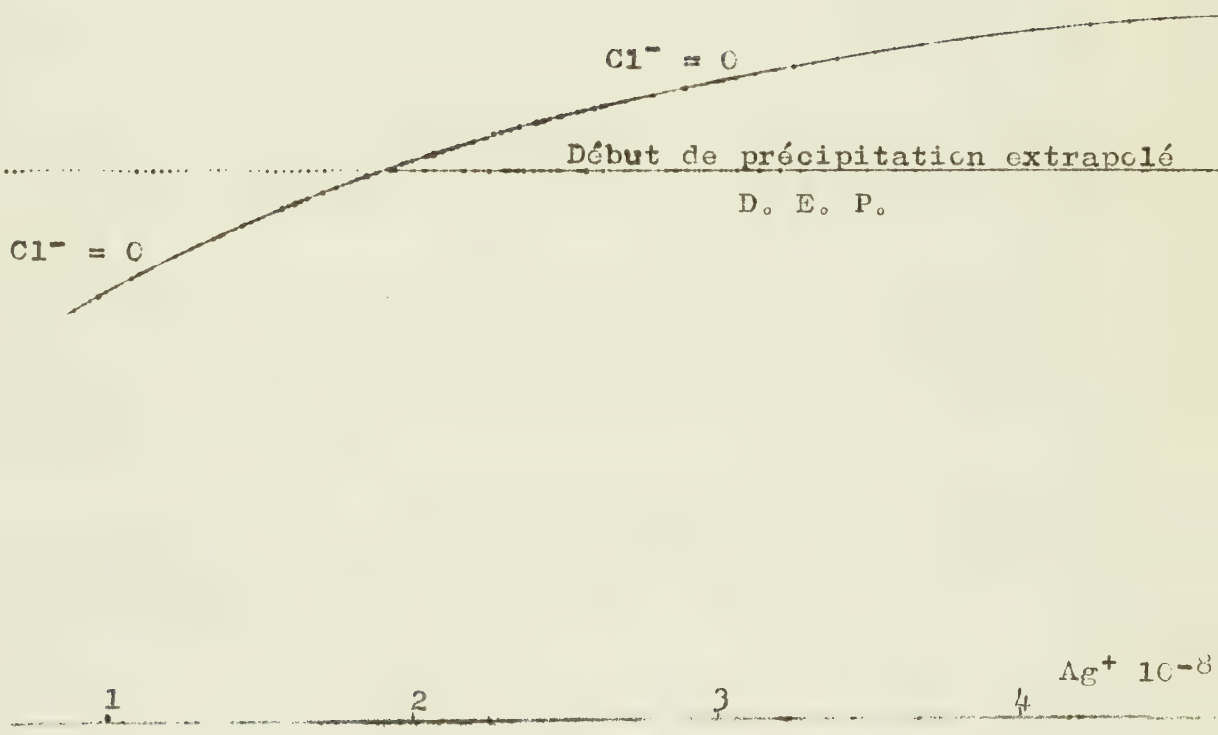


Fig. (105)

en donnant la valeur $2,15 \cdot 10^{-12}$ pour le produit de solubilité de ClAg , dans un solvant hydro-acétonique à 75 % d'acétone ; la courbe théorique doit être décalée de -15 mv pour amener la superposition avec la courbe expérimentale.

On observe seulement que les deux premiers points de la courbe de précipitation, $2 \cdot 10^{-5}$ et $4 \cdot 10^{-5} \text{ Ag}^+$, sont très légèrement inférieurs à leur valeur théorique ; ce phénomène a déjà été rencontré dans le dosage 69.

L'examen de la courbe de la dérivée, et de l'inverse de la dérivée, souligne également la régularité de la courbe de précipitation, ainsi que le caractère anormal des deux premiers points de la courbe.

Donc la présence de 75 % d'acétone dans un solvant contenant également NO_3K à la concentration N/10, régularise fortement le phénomène de précipitation, et l'accélère, comme le montre la bonne stabilisation des potentiels ; cette stabilisation est encore plus nette, si on se reporte non plus au dosage hydro-alcoolique précédent, dosage 69, mais au dosage en solvant purement aqueux, le dosage 56.

On doit également souligner l'importance du saut de potentiel qui permet d'utiliser dix points de part et d'autre du point équivalent, espacés de 10 mv, au lieu de six points pour le dosage en solvant hydro-alcoolique à 50 %, et de quatre points pour le dosage correspondant en solvant aqueux. Le saut de potentiel est en effet de 210 mv dans le dosage 69 bis, contre 130 mv en milieu hydro-alcoolique à 50 %, et 80 mv pour le solvant aqueux.

5) Les différentes techniques de dosages. La méthode du potentiel équivalent repéré, P.E.R. est valable ; si l'on suppose qu'il est connu à 0,2 mv près, il doit permettre d'apprécier le point équivalent entre les valeurs $2,248 \cdot 10^{-4}$ et $2,252 \cdot 10^{-4}$, soit avec une sensibilité de l'ordre de 1/1.000 ; en pratique, la fidélité de cette méthode dépendra de la parfaite reproductibilité du potentiel de jonction, condition qui laissera toujours subsister une certaine incertitude sur les mesures effectuées.

Le maximum de la dérivée, MD, et le minimum de l'inverse de la dérivée, md, donnent comme résultat : $2,25 \cdot 10^{-6} \pm 0,05 \cdot 10^{-6}$, étant donné la progression des incréments d'ions Ag^+ qui a été utilisée aux environs du point équivalent ; dans le cas du dosage 69 bis, la précision est donc de 2,5 % ; en diminuant la valeur des incréments, on atteindra une précision de l'ordre de 0,5 %.

Le maximum extrapolé de la dérivée, MED, correspond à la valeur $2,26 \cdot 10^{-6}$, avec comme précision 1 % à l'échelle du graphique ci-joint ; en augmentant le nombre des incréments au voisinage du point équivalent, on pourra atteindre une précision de 1/1.000.

Le minimum extrapolé de l'inverse de la

dérivée, en utilisant toujours la même échelle pour le graphique, donne également la précision de 1 %, pour un résultat égal à $2,28.10^{-6}$.

Le début de précipitation extrapolé, DEP, est utilisable puisque la courbe de précipitation devient rapidement superposable à une courbe théorique. En se basant sur la courbe théorique $P_{ClAg} = 2,147.10^{-12}$, D.E.P. donne par extrapolation les valeurs 2,272 et 2,248, ce qui donne une précision de 0,6 %.

Conclusion.

1°) Les manipulations de solution titrante, sont plus difficiles que pour un solvant à 50 % d'alcool éthylique, par suite d'une plus grande volatilité. On devra donc choisir des solvants peu volatils.

2°) On devra s'assurer que la concentration de la solution titrante NO_3Ag , en milieu hydro-acétonique, est exacte et stable.

3°) Tous les potentiels de la courbe de précipitation sont stables, le précipité obtenu est très fin, et la courbe de précipitation, régulière, est superposable à une courbe théorique ; la présence de 75 % d'acétone dans le solvant régularise donc de façon remarquable la formation du précipité.

4°) Le produit de solubilité de $ClAg$ est diminué environ 100 fois, puisque, en présence de 75 % d'acétone, il est de l'ordre de 21.10^{-12} ; on peut ainsi prendre 10 points de part et d'autre du point équivalent, espacés de 10 mv au lieu de 6 pour le dosage en solvant hydro-alcoolique à 50 % et de 4 dans le cas du dosage aqueux correspondant.

Enfin, l'augmentation du saut de potentiel joint à la régularité de la courbe de précipitation, permet d'utiliser les différentes méthodes de dosage, chacune d'elles de façon optimale ; cependant, le début de précipitation, quelque peu retardé, gêne la détermination de D.E.P., si l'on veut utiliser les tous premiers points de la précipitation.

Si l'on compare ce dosage au dosage correspondant effectué en milieu purement aqueux, l'utilisation d'un solvant à 75 % d'acétone, améliore considérablement la technique potentiométrique dans tous ses aspects, sauf celui de la manipulation de la solution titrante, qui demande quelques précautions. Le milieu comportait comme additif NO_3K ; l'utilisation de SO_4H_2 dont l'influence est si favorable en milieu aqueux, aurait encore améliorée le dosage 69 bis.

2°) Dosage 70 : Acétone/Eau = 98/2.

Caractéristiques = Identiques à celles des dosages 56 (solvant aqueux), 69 (éthanol à 50 %), 69 bis (acétone à 75 %).

E mv

Dosage 70

$$\text{Cl}^- = 2.10^{-6}$$

$$[\text{Cl}^-] = 10^{-4}$$

Solvant = 98 % acétone

$$P_{\text{ClAg}} = 3.0.10^{-17}$$

A

Théorique

$$P_{\text{ClAg}} = 1.10^{-10}$$

H₂O 100 %

Expérimental

$$P_{\text{ClAg}} = 3.0.10^{-17}$$

CH₃COCH₃ 98 %

Point équivalent
théorique (+125.1)
décalé de la valeur
expérimentale (155.5)

B

Partie supérieure de
la courbe.
(cette courbe est à
la même échelle que
les courbes des dosa-
ges précédents).

1. The first part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States.

2. The second part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States.

3. The third part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States.

4. The fourth part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States.

5. The fifth part of the paper discusses the importance of the study of the history of the United States.

50
00
50
00
50

Dosage 70
(Suite de la courbe)

B

2ème partie de
la courbe.

C

-484-

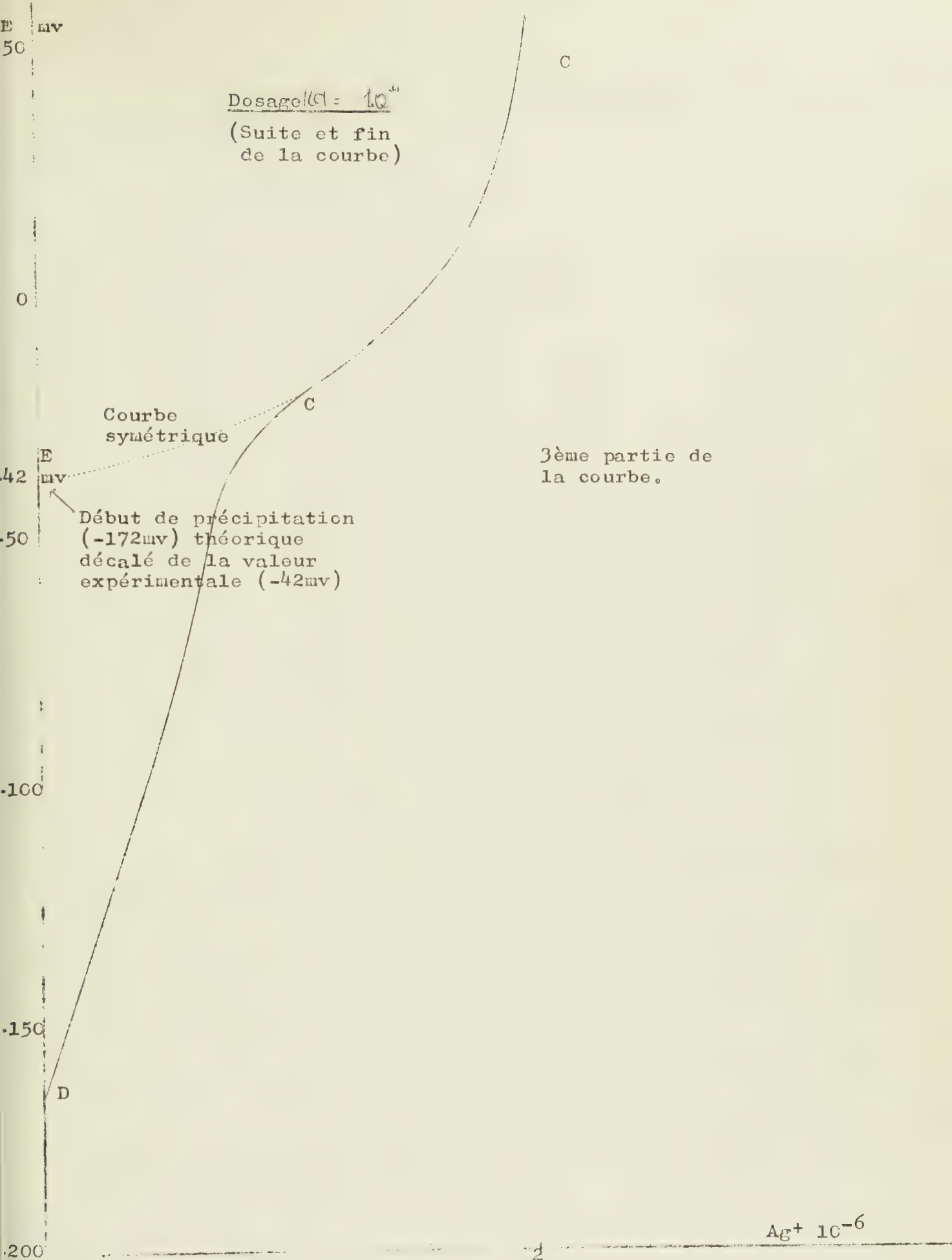


Fig. (106)

Nature du solvant = solvant hydro-acétonique : acétone 98 %
 Ions étrangers = 1'ion d'électroneutralité
 Force ionique =
 pH =
 Température = 20°C

Potentiels au voisinage du point équivalent :

$\text{Ag}^+ \cdot 10^{-6}$	E_{mV}	ΔE_{mV}	$(\Delta E / \Delta \text{Ag}) \cdot 10^{-7}$	$(\Delta \text{Ag} / \Delta E) \cdot 10^{-7}$
1,000	-24,8			
1,100	-21,8	3,0	3,0	0,333
1,200	-18,1	3,7	3,7	0,270
1,300	-14,6	3,5	3,5	0,285
1,400	-10,4	4,2	4,2	0,238
1,500	- 6,4	4,0	4,0	0,250
1,600	- 0,4	6,0	6,0	0,166
1,700	+ 6,9	7,3	7,3	0,137
1,800	+16,5	9,8	9,8	0,102
1,900	+31,1	14,6	14,6	0,0684
2,000	+71,9	40,8	40,8	0,0245
2,100	+355,6	283,7	283,7	0,0035
2,200	+403,8	48,2	48,2	0,0203
2,300	+419,2	15,4	15,4	0,0649
2,400	+428,3	9,1	9,1	0,109
2,500	+435,7	7,4	7,4	0,135
2,600	+441,2	5,5	5,5	0,181
2,800	+449,8	8,6	4,3	0,232
3,000	+460,8	11,0	2,5	

Résultats = MD = md = $2,05 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme
 MED = $2,05 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme
 med = $2,08 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme

Observations : 1) La manipulation de la solution titrante à 98 % d'acétone, donne lieu aux mêmes difficultés que celles rencontrées dans les dosages précédents.

2) La stabilité des potentiels est à peu près stable pour les trois premiers points de la courbe, 0, 0,05 et $0,10 \cdot 10^{-6}$, qui correspondent respectivement aux potentiels -167,8, -151,2 et -135,2 mv. (Les potentiels sont relevés après 2 minutes d'agitation puis 1 minute de repos.

Pour le point $0,15 \cdot 10^{-6}$, $0,20 \cdot 10^{-6}$ et $0,25 \cdot 10^{-6}$, les potentiels sont assez stables, et sont respectivement de -119,8, -105,3 et -89,2 mv.

A partir de $0,25 \cdot 10^{-6}$, c'est-à-dire à partir du potentiel -70,3, les potentiels sont stables, bien que la précipitation ne se visualise qu'à partir du point $0,40 \cdot 10^{-6}$, soit pour le potentiel -35,6 mv.

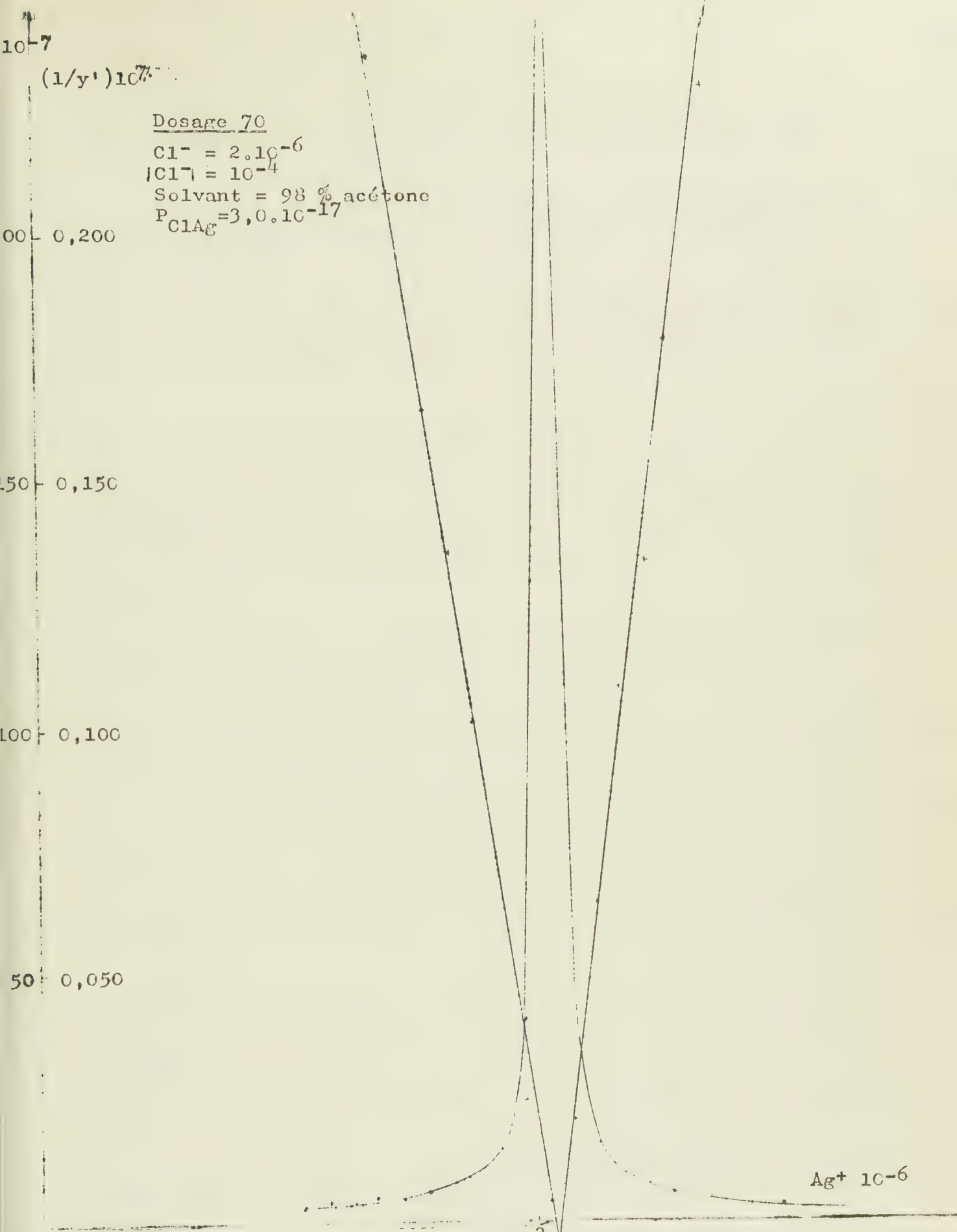


Fig. (107)

A partir de $1,3 \cdot 10^{-6}$, soit pour le potentiel $-14,6$ mv, tous les potentiels deviennent très stables, c'est-à-dire que la dérive du potentiel par minute est inférieure à $0,1$ mv.

Donc, malgré l'absence de NO_3K , ou de SO_4H_2 , la stabilisation des potentiels est obtenue sur la plus grande partie de la courbe de précipitation, grâce à la présence de 98% d'acétone.

3) Le précipité commence à apparaître sous forme d'un léger louche ; en fin de dosage, il est excessivement fin, et visible sous forme d'une suspension non colloïdale ; la forte concentration en acétone a donc une action très favorable sur l'état du précipité, quant à sa bonne dispersion.

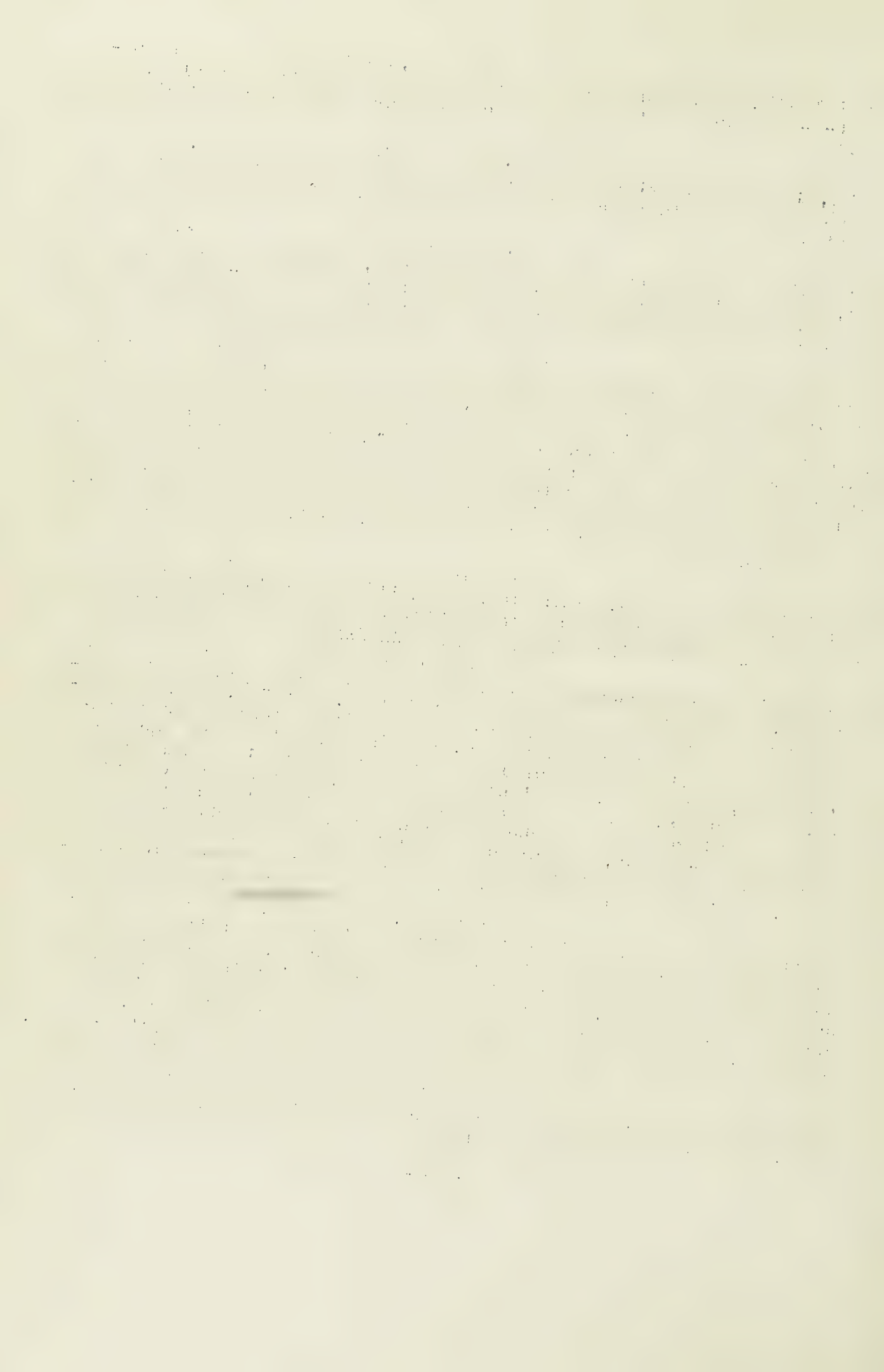
4) La courbe de précipitation se caractérise par une variation considérable du potentiel d'électrode entre le début et la fin du titrage, et également dans la zone du point équivalent : le saut de potentiel total est de $650,8$ mv au lieu de 100 millivolts environ pour le même dosage effectué en solution purement aqueuse ; le saut de potentiel utilisable de part et d'autre du point équivalent est de 490 mv au lieu de 80 mv en milieu aqueux, ce qui permet de prévoir 25 points de part et d'autre du point équivalent, espacés de 10 mv, au lieu de 4 pour le dosage aqueux.

La courbe de précipitation varie de façon très régulière, comme le montre l'étude de la dérivée et de l'inverse de la dérivée : alignement des points, symétrie des courbes, valeur très voisine pour MED et etimed .

Cette symétrie de la courbe est encore soulignée en superposant la courbe expérimentale à la courbe théorique, construite à partir de la valeur $2,90 \cdot 10^{-17}$, pour le produit de solubilité de ClAg , valeur qui a été calculée par comparaison de deux points homologues, situés avant le point équivalent et pris d'une part sur le dosage expérimental en milieu 98% d'acétone, dosage 70, et d'autre part sur le dosage en solvant purement aqueux, et de concentration correspondante : on notera que le décalage de la courbe théorique et de la courbe expérimentale est de -130 mv, valeur qui est très élevée relativement à celle que l'on a remarquée pour les dosages en milieu hydro-organique, et dont la proportion d'eau était pourtant importante.

Cependant, on notera, jusqu'à la précipitation de la moitié de la quantité d'ions Cl^- initiale, que la courbe de titrage révèle une perturbation importante du phénomène de précipitation qui ne se visualise d'ailleurs que pour un potentiel de $-35,3$ mv ; ce phénomène est souligné si l'on considère le tracé de la courbe de précipitation théorique, qui montre que le potentiel devrait s'élever rapidement jusqu'à -42 mv, puis ne reprendre que très progressivement sa courbe ascendante.

Comme les valeurs expérimentales sont dans cette zone très inférieures aux valeurs théoriques, on peut penser que l'ion Ag^+ est complexé.



En dehors de cette zone de précipitation anormale, la superposition de la courbe expérimentale et de la courbe théorique correspondante est excellente tout au long du reste de la courbe de précipitation. Cette superposition montre, en particulier, bien que le dosage se soit effectué sans addition d'un additif quelconque, plus particulièrement sans addition de NO_3K N/10 ou de SO_4H_2 N/10, que l'utilisation d'un solvant constitué en majorité par un liquide organique miscible à l'eau, est un des facteurs des plus importants de la régularisation de la précipitation, et de l'accélération de l'évolution du précipité ; on doit souligner de plus, que le dosage a été effectué au rythme suivant : 2 minutes d'agitation, 1 minute de repos, mesure du potentiel, contrôle de ce potentiel 1 minute après addition de l'incrément suivant du réactif titrant etc...

En se basant sur les expériences effectuées en solvants purement aqueux, on peut prévoir qu'un additif tel que SO_4H_2 améliorerait encore le dosage, plus particulièrement dans la zone initiale de précipitation.

5) La diminution considérable du produit de solubilité de ClAg , qui est à l'origine d'un bond de potentiel utilisable de 490 mv, permet évidemment d'exiger des méthodes de dosage une précision et une sensibilité extrêmes, alors qu'en milieu purement aqueux, on était satisfait d'obtenir des dosages à quelques % près, ce qui nous conduisait à préconiser une nouvelle méthode de dosage, par la détermination par extrapolation du début de précipitation, D.E.P., seul point de la courbe qui manifestait encore une variation brusque du potentiel d'électrode.

Dans les conditions du dosage 7C, on dispose pour une variation de réactif titrant de part et d'autre du point équivalent de -10^{-7} à $+10^{-7}$, d'un saut de potentiel de 300 mv, donc de 15 points séparés de 10 mv avant le point équivalent, et de 15 points après le point équivalent, ce qui permet avec MD et md, d'obtenir une précision de l'ordre de 0,7/1.000; et pour MED et med, une précision de l'ordre de 1/10.000, erreur qui devient négligeable devant les erreurs volumétriques. Dans le cas du dosage 7C, le résultat est obtenu avec une précision moindre, car il n'a pas été effectué des mesures de potentiel de façon systématique pendant le saut de potentiel de la zone du point équivalent.

On peut utiliser cette plus grande insolubilité, en effectuant le titrage des ions Cl^- , dans ce solvant, à des concentrations beaucoup plus faibles, si l'on veut bien se contenter d'une précision de l'ordre de 1 %.

En effet, comme le saut de potentiel utilisable est de 490 mv, il est possible de diminuer considérablement la concentration initiale des ions Cl^- ; le produit de solubilité étant de $2,9 \cdot 10^{-17}$, on calcule qu'au point équivalent $[\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] = 5,4 \cdot 10^{-9}$, ce qui donne un potentiel équivalent théorique de -26,9 mv, et en tenant compte du décalage expérimental des potentiel, décalage qui est de -130 mv, la valeur de -156,9 mv pour le potentiel apparent.

On sait que si la concentration initiale en ions Cl^- , est 10 fois plus élevée qu'au point équivalent, la variation correspondante de l'ion Ag^+ surnageant sera également de l'ordre d'une puissance de 10, ce qui à 20°C donne une variation de potentiel de 58 mv, et permet donc d'utiliser approximativement 6 points de part et d'autre du point équivalent, séparés de 10 mv.

Comme la concentration de l'ion Cl^- au point équivalent est sensiblement $5 \cdot 10^{-9}$, on peut facilement calculer cette quantité minima d'ions Cl^- qui peut être dosée par cm^3 , dans un solvant hydro-organique à 98 % d'acétone ; à la concentration de 10^{-4} en solution aqueuse, on pouvait doser 3,55 mg/litre ; donc à la concentration de $5 \cdot 10^{-8}$, on pourra doser 1,70 μ /litre, ce qui correspond à $17 \cdot 10^{-3}$ par cm^3 : cette concentration qui permet théoriquement de réaliser encore des dosages à environ 1 % près est donc une concentration très petite.

Dans le cas du dosage 70, si l'on compare entre elles les différentes méthodes de dosage, la méthode du début de précipitation par extrapolation n'est pas utilisable puisque la précipitation s'effectue en solution pure avec un retard important.

La précision des dosages MD et md, dépend uniquement de la valeur des incréments utilisés, incréments qui auraient pu être considérablement plus faibles ; la même observation porte sur les dosages par MED et med ; dans ces deux derniers cas, si med a été effectué dans des conditions normales, par contre MED est basé sur des points, qui tout au moins au point de vue potentiométrie, sont très éloignés du point équivalent, et par conséquent MED n'a pas été fait en réalité par extrapolation, si bien que le maximum de MED est MD.

Par contre, le dosage par med est vraiment obtenu par extrapolation de points expérimentaux, et par conséquent l'intérêt de med sur MED est valable à la fois pour les dosages avec faible saut de potentiel et pour ceux qui à l'opposé, ont des sauts de potentiel, au point équivalent, trop importants pour que dans un dosage rapide, tout au moins, on détermine un nombre de points suffisamment rapprochés sur la courbe de titrage, dans la zone du point équivalent.

Donc, dans le cas du dosage 70, pour lequel le nombre des incréments de solution titrante était réduit, med est la méthode la plus satisfaisante.

A titre de mémoire, la méthode du potentiel équivalent repéré qui sera également très précise si l'on a tracé en détail les environs du point équivalent, à l'aide de nombreux points expérimentaux ; mais dans les conditions du dosage 70, la précision ne sera que de 1 à 2 %.

Conclusion.

En effectuant le dosage de l'ion Cl^- à la concentration 1.10^{-4} , pour un solvant hydro-organique contenant 98 % d'acétone, mais sans additif tel que NO_3K ou SO_4H_2 , on a remarqué, sous l'influence de la forte proportion d'un solvant organique, que les potentiels sont fortement stabilisés, que le précipité formé est très fin, mais de formation tardive.

Le produit de solubilité de ClAg dans un tel solvant est très fortement diminué, puisqu'il passe de 1 à 3.10^{-10} , à $2,9.10^{-17}$, permettant un saut de potentiel utilisable de 490 mv au lieu de 80 mv en milieu aqueux.

La courbe expérimentale est parfaitement superposable à la courbe théorique $P_{\text{ClAg}} = 2,9.10^{-17}$, dès que le précipité s'est visualisé, bien que le dosage fût effectué rapidement.

La diminution du produit de solubilité de ClAg permet de réaliser des dosages des ions Cl^- à la concentration 1.10^{-4} , dans un volume de 10 cm³, avec une précision qui peut atteindre pour MED et med, la valeur de 1/10.000 ; ce produit de solubilité très bas, donne également la possibilité, en se contentant d'une précision d'environ 1 %, de doser 1,7 µ./litre, soit $1,7.10^{-3}$ µcm³ ; il a été vu, dans le chapitre précédent, des dosages de l'ion Cl^- , à de fortes dilutions et sous de faibles volumes, que l'on pouvait sans matériel spécialisé en ultramicro-analyse, effectuer des dosages sur des volumes de 0,1 à 1 cm³, ce qui donne par conséquent des quantités minima de l'ordre de $1,7.10^{-4}$ µ ; une attention particulière devra cependant être apportée au phénomène de volatilisation du solvant hydro-organique.

CONCLUSIONS SUR LES DOSAGES EFFECTUES EN SOLVANT HYDRO-ORGANIQUE.

Les dosages qui viennent d'être étudiés, montrent l'intérêt d'opérer les titrages dans des solvants hydro-organiques ; en effet :

1°) Les potentiels et les courbes de précipitation sont dans ces conditions très fortement stabilisés ou régularisés, et cela d'autant plus que la proportion de solvants organiques est plus forte ; mais le début de précipitation ne se réalisera, comme prévu par la théorie, que si le milieu contient certains additifs, en particulier NO_3K , ou probablement encore mieux avec SO_4H_2 , dont l'utilité dans un solvant purement aqueux a été largement démontrée.

2°) Les précipités sont obtenus à l'état extrêmement divisé, condition très favorable à la mise en équilibre rapide du précipité et du liquide surnageant.

3°) Les courbes expérimentales peuvent être superposées à des courbes théoriques, cette superposition étant totale si la proportion de solvants organiques atteint au moins 75 % ; cependant, en début de dosage, les additifs devront être apportés aux solvants, pour que la précipitation commence en réalité au point prévu par la théorie.

L'examen des courbes MED et med, montre par ailleurs, la bonne symétrie des courbes de part et d'autre du point équivalent, symétrie qu'il était difficile d'obtenir en milieu purement aqueux.

4°) Les produits de solubilité sont d'autant plus abaissés dans un solvant hydro-organique, que la proportion de solvants organiques est plus forte : il est ainsi possible d'obtenir pour ClAg un produit de solubilité de $2,9 \cdot 10^{-17}$ pour un solvant à 98 % d'acétone, ce qui permet dans ces dernières conditions de déterminer le point équivalent à $1/10.000$ près pour 40 cm³ de solution. 10^{-4} , ou encore, en augmentant la dilution de l'ion Cl^- à titrer, d'envisager le titrage à quelques 1 % près de $1,7 \cdot 10^{-4}$ M/litre, soit $1,7 \cdot 10^{-5}$ par cm³ ; en opérant sur des volumes inférieurs à 1 cm³ mais sans appareillage spécialisé, cette précision doit pouvoir être obtenue sur une prise d'essai de $1,7 \cdot 10^{-4}$ dans 0,1 cm³ de solution.

5°) Les seules difficultés présentées par les dosages en solvants hydro-organiques, sont constituées par la grande volatilité des solutions manipulées, par la nécessité de préparer des solutions titrantes dont le solvant est identique à celui de la solution titrée, et dont la stabilité reste à démontrer. La grande volatilité pourrait être combattue en opérant à basse température, ou en choisissant des solvants peu volatils (et de faible viscosité).

FINALEMENT, les avantages présentés par l'utilisation de solvants hydro-organiques sont tels, au point de vue de stabilisation des potentiels, accélération de l'évolution des précipités, état de division du précipité et abaissement des produits de solubilité, qu'on doit préconiser l'emploi de tels solvants dans la pratique habituelle des titrages argentopotentiométriques.

COMPLEMENT.

On peut montrer que le solvant organique amène un abaissement de la solubilité du chlorure d'argent, et que la diminution du volume réel occupé par les molécules d'eau, dans l'unité de volume du solvant hydro-organique, n'est qu'un facteur secondaire de l'accroissement des variations de potentiel de part et d'autre du point équivalent, comme la proportion du liquide organique dans le solvant va en croissant.

Pour faire cette démonstration, on peut, par une application numérique, déterminer dans le cas des trois dosages précédents, 69, 69 bis et 70, les potentiels de début de précipitation, en supposant que le volume entrant en ligne de compte dans ces différents dosages, est celui représenté par le pourcentage d'eau présent, appliqué au volume total.

1°) Cas du solvant à 50 % d'éthanol : Dosage 69.

Dans ce cas, le volume efficace est la moitié du volume de la solution, ce qui se traduirait par une concentration double.

Si l'on suppose donc une concentration initiale $2 \cdot 10^{-4}$ en ions Cl^- au lieu de $1 \cdot 10^{-4}$, et en prenant comme produit de solubilité de $\text{ClAg} = 2 \cdot 10^{-10}$, la concentration en ions Ag^+ au début de précipitation sera donc :

$$2 \cdot 10^{-10} = 2 \cdot 10^{-4} \cdot |\text{Ag}^+|$$

d'où

$$|\text{Ag}^+| = 1 \cdot 10^{-6}$$

comme

$$E = E^\circ + 58,56 \log |\text{Ag}^+|$$

le potentiel en début de précipitation sera :

$$E = 556,6 + 58,56 \log 10^{-6} = 556,6 - 351,4 = 205,2$$

$$E = 556,6 - 351,4 = +205,2 \text{ mv}$$

Comme pour obtenir la valeur expérimentale correspondante, il faut ajouter +8 mv (se reporter au dosage 69), le potentiel expérimental de début de précipitation devrait être de +213,2 mv.

Or, le potentiel expérimental de début de précipitation, calculé par extrapolation est de +193 mv.

2°) Cas du dosage à 75 % d'acétone : Dosage 69 bis.

L'eau représente 25 % du solvant utilisé, ce qui devrait donner une concentration 4 fois supérieure, c'est-à-dire qu'au lieu de $1 \cdot 10^{-4}$ comme concentration initiale d'ions Cl^- , on aura $4 \cdot 10^{-4}$.

En calculant comme précédemment, on trouve une concentration de l'ion Ag^+ , en début de précipitation, égale à $5 \cdot 10^{-7}$, ce qui donne un potentiel de +191,9 mv ; E a été pris égal à 558,3 mv et RT/nF à 58,16 ; ce dosage 69 bis ayant été réalisé à 20° C.

Pour obtenir une valeur expérimentale, il faut ajouter 15 mv, au chiffre théorique (se reporter au dosage 69 bis), ce qui donne comme potentiel de début de précipitation +206,9 mv.

Or, le potentiel expérimental du début de précipitation, calculé par extrapolation, est de +124 mv.

3°) Cas du dosage à 98 % d'acétone : Dosage 70.

Le volume d'eau efficace n'est plus que le 1/50 du volume de la solution, et la concentration initiale d'ions Cl^- , que l'on doit faire entrer dans le calcul, n'est plus 1.10^{-4} , mais 50.10^{-4} ou 5.10^{-3} .

Par un calcul semblable à celui des cas précédents, on détermine que la concentration des ions Ag^+ en début de précipitation serait 4.10^{-9} , ce qui, à 20°C , donne le potentiel de +148 mv. Comme le décalage des potentiels théoriques et expérimentaux est de -230,5 mv, le potentiel du début de précipitation expérimental devrait être de +17,5 mv, alors que le chiffre expérimental, obtenu par extrapolation, est de -172,5 mv.

EN CONCLUSION, la présence du solvant organique diminue réellement le produit de solubilité de ClAg , puisque les potentiels expérimentaux des débuts de précipitation sont très nettement en dessous des potentiels calculés en supposant que le solvant organique ne jouait qu'un rôle de dilution de l'eau.

Les connaissances de physico-chimie qui ont été rapportées dans l'étude théorique des titrages argentopotentiométriques, laissaient prévoir un tel résultat, mais il était cependant intéressant, par des exemples pris dans les dosages expérimentaux, d'en apporter une nouvelle preuve.

CONCLUSION SUR L'ETUDE EXPERIMENTALE DU DOSAGE DES CHLORURES.

=====

Après avoir analysé un dosage type, étudié à l'aide de dosages tests, l'influence de la force ionique, du pH, de l'ordre de mélange des réactifs, après avoir donné le moyen d'effectuer de bons dosages aux dilutions limites, et sur des volumes de l'ordre de 1/10 cm³, enfin, après avoir mis en évidence le grand intérêt d'utiliser comme milieu ~~hydro-organique~~, des solvants ^{hydro}organiques, un résumé réunira les différentes conclusions faites sur chacun des points énumérés ci-dessus, avant l'établissement des règles fondamentales qui doivent être respectées pour que les dosages argentopotentiométriques des chlorures soient entrepris dans les conditions les plus favorables.

Le dosage type a permis de montrer comment établir le dossier technique qui doit être associé à tout dosage entrepris ; ce dossier comporte l'établissement de la fiche technique qui mentionne toutes les données quantitatives, les observations faites en cours de titrage et les résultats des différentes méthodes utilisées ; à la fiche technique, sont jointes les courbes de la précipitation, (la courbe de l'ensemble du dosage, et si nécessaire la courbe des environs du point équivalent), ainsi que toutes les courbes qui en sont déduites, (courbes de la dérivée, de l'inverse de la dérivée, du début de précipitation par extrapolation). De cette manière, il sera facile de rechercher dans ce dosage particulier, un de ses éléments caractéristiques, ou de comparer entre eux, toute une série de dosages pour résoudre un problème argentopotentiométrique particulier ; on pourrait même établir un modèle de carte perforée, dont chaque case correspondrait à l'une des subdivisions de la fiche technique, et qui, par triage manuel, ou mécanique, permettrait de sortir rapidement les dosages intéressés par cette recherche.

Ce dosage type a montré qu'un montage très simple permettait d'effectuer d'excellents titrages argentopotentiométriques ; ainsi, ces techniques sont abordables à tout laboratoire, sans qu'il soit nécessaire d'acquérir un matériel rare, spécialisé et onéreux ; il fut également montré que la technique argentopotentiométrique pouvait être abordée sans appréhension par tous les analystes.

Enfin, le dosage type a montré que pour une concentration initiale en Cl⁻, comprise entre 10⁻³ et 10⁻², une excellente précision était obtenue, en solvant aqueux pur, sans additif et sans précautions particulières de pH ; toutes les méthodes classiques peuvent être utilisées pour la localisation du point équivalent, chacune d'entre elles, plus particulièrement MED et med, gardant cependant un intérêt prédominant dans l'étude particulière de telle ou telle partie de la courbe de précipitation.

L'étude expérimentale des facteurs de la précipitation a d'abord portée sur l'influence de la force ionique : l'élévation de la force ionique a été obtenue par addition de sels neutres tels que NO_3K et NO_4NH_4 , sels qui sont fréquemment recommandés par de nombreux auteurs comme favorisant les dosages, et diminuant le potentiel de jonction.

Aux faibles forces ioniques, les précipités sont colloïdaux, cependant qu'aux forces ioniques élevées, les précipités sont flocculés ; les potentiels sont stables plus rapidement, lorsque la force ionique est élevée ; par contre, on note aux forces ioniques élevées, que les courbes de titrage ne sont plus symétriques par rapport au point équivalent, par suite d'une déformation de la courbe de titrage après le point équivalent : il s'en suit, pour des forces ioniques supérieures ou égales à 1, des résultats par excès, dans le cas de l'utilisation de NO_3^- .

Comme théoriquement, la force ionique ne peut produire que des translations de la courbe de titrage, parallèlement à l'axe des potentiels, (variation du potentiel de jonction, intervention du facteur f , facteur de force ionique), ces déformations de la courbe de titration ont été rapportées à une action complexante provenant des ions NO_3^- en trop grand excès.

Par conséquent, la stabilisation des potentiels, par un additif déterminé, n'est pas le seul critère qui doit être envisagé dans la recherche des meilleures conditions possibles de dosage.

La comparaison des dosages effectués en milieux neutres, ou en milieux acides, et pour des concentrations comprises entre 1.10^{-2} et 1.10^{-3} , ont montré, qu'en milieu acide, les précipités ne se présentent plus sous forme colloïdale, mais sous la forme de précipités très fins, faciles à remettre en suspension ; tous ces dosages ont été effectués à faible force ionique, et tous les résultats obtenus sont aussi satisfaisants quelque soit le pH : l'acidification de la solution favorise donc l'évolution du précipité vers un état extrêmement divisé et non colloïdal ; l'ion H^+ ne semble pas retentir autrement sur le dosage argentopotentiométrique, et en particulier n'influence pas la stabilité des potentiels.

La précipitation est beaucoup plus régulière lorsque l'on dose Cl^- par Ag^+ , que Ag^+ par Cl^- : le dosage direct Cl^- par Ag^+ doit être préféré toutes les fois que l'on a le choix, car de cette manière, le précipité se met beaucoup plus rapidement en équilibre avec la solution mère surnageante ; cependant, les avantages du dosage Cl^- par Ag^+ , tout au moins pour des concentrations comprises entre 1.10^{-2} et 1.10^{-3} , à faible force ionique et à pH voisin de 6, ne seront jamais tels, que le choix du sens du dosage soit le facteur primordial.

L'étude expérimentale des facteurs de la précipitation a d'abord portée sur l'influence de la force ionique : l'élévation de la force ionique a été obtenue par addition de sels neutres tels que NO_3K et NO_4NH_4 , sels qui sont fréquemment recommandés par de nombreux auteurs comme favorisant les dosages, et diminuant le potentiel de jonction.

Aux faibles forces ioniques, les précipités sont colloïdaux, cependant qu'aux forces ioniques élevées, les précipités sont flocculés ; les potentiels sont stables plus rapidement, lorsque la force ionique est élevée ; par contre, on note aux forces ioniques élevées, que les courbes de titrage ne sont plus symétriques par rapport au point équivalent, par suite d'une déformation de la courbe de titrage après le point équivalent : il s'en suit, pour des forces ioniques supérieures ou égales à 1, des résultats par excès, dans le cas de l'utilisation de NO_3^- .

Comme théoriquement, la force ionique ne peut produire que des translations de la courbe de titrage, parallèlement à l'axe des potentiels, (variation du potentiel de jonction, intervention du facteur f , facteur de force ionique), ces déformations de la courbe de titration ont été rapportées à une action complexante provenant des ions NO_3^- en trop grand excès.

Par conséquent, la stabilisation des potentiels, par un additif déterminé, n'est pas le seul critère qui doit être envisagé dans la recherche des meilleures conditions possibles de dosage.

La comparaison des dosages effectués en milieux neutres, ou en milieux acides, et pour des concentrations comprises entre 1.10^{-2} et 1.10^{-3} , ont montré, qu'en milieu acide, les précipités ne se présentent plus sous forme colloïdale, mais sous la forme de précipités très fins, faciles à remettre en suspension ; tous ces dosages ont été effectués à faible force ionique, et tous les résultats obtenus sont aussi satisfaisants quelque soit le pH ; l'acidification de la solution favorise donc l'évolution du précipité vers un état extrêmement divisé et non colloïdal ; l'ion H^+ ne semble pas retentir autrement sur le dosage argentopotentiométrique, et en particulier n'influence pas la stabilité des potentiels.

La précipitation est beaucoup plus régulière lorsque l'on dose Cl^- par Ag^+ , que Ag^+ par Cl^- : le dosage direct Cl^- par Ag^+ doit être préféré toutes les fois que l'on a le choix, car de cette manière, le précipité se met beaucoup plus rapidement en équilibre avec la solution mère surnageante ; cependant, les avantages du dosage Cl^- par Ag^+ , tout au moins pour des concentrations comprises entre 1.10^{-2} et 1.10^{-3} , à faible force ionique et à pH voisin de 6, ne seront jamais tels, que le choix du sens du dosage soit le facteur primordial.

L'étude du titrage des ions Cl^- aux grandes dilutions, c'est-à-dire comprises entre 1.10^{-5} et 1.10^{-4} , s'est révélée comme étant très féconde, dans l'analyse des facteurs qui commandent le phénomène de précipitation, ou en révélant des phénomènes particuliers au titrage de l'ion Cl^- aux fortes dilutions, car la moindre variation dans les facteurs de la précipitation se révèle de façon très sensible sur les courbes de dosage.

Les différents dosages qui ont été effectués, ont montré une plus grande solubilité initiale du précipité, phénomène limité au maximum par l'addition, au solvant, de SO_4H_2 , jusqu'à atteindre une concentration N/10, associée à une agitation efficace ; les potentiels les plus stables sont obtenus avant que ne se manifeste la précipitation ; les potentiels les plus instables correspondent aux parties de la courbe de titrage qui ne peuvent être superposées à une courbe théorique valable pour la plus grande partie du titrage ; Na_2CO_3 N/10 stabilise bien les potentiels, mais SO_4H_2 N/10 est l'additif le plus efficace, stabilisant les potentiels et régularisant la précipitation.

La comparaison des courbes expérimentales et théoriques a été riche en enseignements : elle a montré, en particulier, qu'on devait définir deux sortes de produits de solubilité : un produit de solubilité dynamique, qui correspond, pour un titrage argentopotentiométrique, au précipité qui donne les meilleurs dosages, et par conséquent qui révèle un excellent équilibre ionique, précipité - solution mère surnageante ; d'autre part, un produit de solubilité statique, plus insoluble, dont l'évolution est terminée, et qui ne peut plus s'adapter rapidement aux variations de composition de la solution mère surnageante.

Selon la concentration initiale des ions Cl^- , une ou plusieurs techniques de dosages peuvent être utilisées :

La méthode du début de précipitation extrapolé, ou D.E.P., permet de réaliser des titrages, alors que le potentiel équivalent reste virtuel ; ainsi, à la concentration 2.10^{-5} , cette méthode est la seule utilisable, tout en donnant une précision de $\pm 1,5 \%$. A la concentration 4.10^{-5} , on ne peut utiliser que la méthode du début de précipitation extrapolé ou celle du potentiel équivalent repéré, P.E.R. ; à la concentration 1.10^{-4} , l'addition de SO_4H_2 N/10 est nécessaire à l'obtention de résultats satisfaisants ; les différentes méthodes sont utilisables, mais celles du début de précipitation extrapolé, D.E.P., est la plus rapide et la plus précise.

La méthode du potentiel équivalent repéré, P.E.R., est à placer, au point de vue sensibilité, après la méthode du D.E.P. ; elle est utilisable à partir de la concentration 4.10^{-5} , mais n'étant pas obtenue par extrapolation, elle est moins sûre que la méthode D.E.P., d'autant plus que les potentiels, au niveau du point équivalent, montrent souvent une certaine instabilité.

Les méthodes déterminant le maximum de la dérivée, MD, le minimum de son inverse, md, ainsi que les méthodes par extrapolation, (maximum extrapolé de la dérivée, MED, ou minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée, med), peuvent être utilisées à partir de la concentration 1.10^{-4} , à condition d'opérer en milieu SO_4H_2 N/10.

Ces méthodes sont des méthodes sûres, puisqu'elles n'utilisent que des variations de potentiels relatives au potentiel initial mesuré, mais leur précision est de l'ordre de 2 %, au lieu de 1 % pour P.E.R. et 0,5 % pour D.E.P.

FINALEMENT, il est possible de doser les ions Cl^- , avec une précision de l'ordre de 2 %, pour une concentration égale ou supérieure à 2.10^{-5} , grâce à une nouvelle méthode, la méthode du D.E.P. ; à partir de la concentration 4.10^{-5} , on peut utiliser aussi bien cette méthode du D.E.P., que la méthode du potentiel repéré, P.E.R., la première ayant cependant l'avantage d'être obtenue par extrapolation ; enfin, à partir de la concentration 10.10^{-5} , toutes les méthodes sont utilisables, avec ordre de sensibilité décroissant : D.E.P., P.E.R., med et MED, enfin MD et md.

L'étude des dosages sous de faibles volumes a d'abord montré qu'un appareillage standard, adapté, était suffisant pour effectuer des dosages jusqu'à 0,1 cm³ : il suffira de réaliser un mode d'agitation extrêmement énergique, dont le plus convenable doit être un dispositif de rotation de la cuve sur elle-même ; en effet, l'étude des dosages effectués a montré la nécessité de mettre en jeu une agitation convenable même en milieu SO_4H_2 N/10 ; enfin comme l'on ne dispose, sur les courbes de titrage, que de quelques points seulement, par suite d'un problème de volumétrie pour la solution titrante, les méthodes d'extrapolation sont les plus convenables en particulier, D.E.P. et med.

Enfin, sans rentrer dans le domaine de la micro-analyse, il est possible de doser une prise d'essai de 0,3 cm³ Cl^- , avec une précision de 1 à 2 %.

L'utilisation des solvants organiques est un des nouveaux moyens de développement de la technique argentopotentiométrique : ces solvants stabilisent considérablement les potentiels, ils permettent d'obtenir des précipités très divisés, d'évolution très rapide, et ils diminuent considérablement les produits de solubilité, à tel point que la technique de dosage argentopotentiométrique voit augmenter de façon remarquable sa sûreté, sa rapidité et sa sensibilité.

En contre-partie, on devra s'assurer de la stabilité des solutions titrantes en solvants hydro-organiques : à titre d'exemple, en solvant acétonique à 98 %, le dosage à concentration initiale en ions Cl^- égale à 1.10^{-4} est possible avec une sensibilité de l'ordre de 1/10.000 sur 10 cm³ de solution, au lieu

de 1 %, ou si l'on recherche les dosages à grandes dilutions, on peut prévoir comme limites, dans un tel solvant, le dosage à 1 % d'une solution d'ions Cl^- à la concentration 1.10^{-3} /litre ; comme il est possible d'étendre cette technique de dosage argentopotentiométrique à des volumes de 0,1 cm³, on devrait donc, sans faire de micro-analyse, pouvoir doser une prise de 1.10^{-12} , soit $1,7.10^{-4} \text{ } \mu \text{Cl}^-$.

EN RESUME DE CETTE ETUDE GENERALE SUR LE TITRAGE ARGENTOPOTENTIOMETRIQUE DES IONS CHLORURES, l'argentopotentiométrie peut être abordée sans crainte, par tout analyste : il trouvera dans ce chapitre une méthode, des conseils et des recommandations.

La méthode est simple, et elle donne de très bons résultats, bien que la solubilité du chlorure d'argent soit assez élevée.

On établira un dossier pour chaque dosage, auquel on associera les courbes du dosage, afin de retrouver facilement les renseignements recherchés, ou de permettre par la suite des études comparatives.

Si en solution assez concentrée, la technique argentopotentiométrique peut être mise en oeuvre, même en solution pure, pour des concentrations plus faibles, il est nécessaire d'opérer en milieu SO_4H_2 N/10, et pour des dilutions plus grandes, on devra s'imposer d'opérer en milieu hydro-organique ; les avantages d'un tel milieu, sont d'ailleurs tels, qu'il est conseillé d'utiliser de tels solvants de manière systématique, même à des concentrations plus élevées ; on effectuera de préférence le dosage Cl^- par Ag^+ ; quant aux techniques de dosage, on choisira de préférence des méthodes par extrapolation ; pour des dosages minutieux, il est recommandé d'utiliser plusieurs techniques de détermination du point équivalent ; si aux concentrations élevées les différentes méthodes sont utilisables, à des dilutions moyennes, ou en cas de dosages rapides, on utilisera de préférence la méthode med ; enfin, aux dilutions extrêmes, D.E.P. sera la méthode la plus précise, et parfois même la seule utilisable.

Finalement, il a été montré qu'il était possible soit d'effectuer des dosages avec des précisions de l'ordre de 1/10.000, à partir de concentration 1.10^{-4} sur des volumes de 10 cm³, et d'autre part, que la concentration minima était de 1.10^{-8} ion-gramme Cl^- par litre ; une telle dilution permet de doser une prise d'essai de $1,7.10^{-4} \text{ } \mu \text{Cl}^-$, contenue dans un volume de 0,1 cm³, et cela en milieu hydro-organique.

D O S A G E E X P E R I M E N T A L

D E S

B R O M U R E S

=====

L'étude des facteurs de la précipitation, réalisée pour le chlorure d'argent, ne sera pas reprise pour le bromure d'argent ; la parenté entre les différents halogènes est telle, que l'on peut estimer que les conclusions de l'analyse des différents dosages rapportés dans le chapitre précédent, sont généralisables aux titrages argentopotentiométriques des ions Br^- , ainsi qu'à ceux des ions I^- .

Le bromure d'argent se différencie cependant du chlorure d'argent par une plus grande insolubilité : aussi, à une même concentration initiale, les variations du potentiel d'électrode seront plus importantes que pour le dosage correspondant effectué avec l'ion Cl^- , et par conséquent, la précision des dosages à une même concentration initiale, sera plus grande avec l'ion Br^- qu'avec l'ion Cl^- ; et pour une même précision il sera possible d'entreprendre des dosages à des dilutions plus grandes pour l'ion Br^- que pour l'ion Cl^- .

On utilisera pour les bromures, le matériel mis au point pour le dosage des chlorures, et les mêmes techniques de dosage. On constituera également pour chaque dosage, un dossier technique, accompagné des courbes correspondantes ; on opérera de préférence en milieu SCl_2 N/10, et dans le sens du dosage Br^- par Ag^+ ; les dosages aux grandes dilutions permettront de doser l'ion Br^- à partir de la concentration 10^{-6} à 10^{-5} , puisque le produit de solubilité est classiquement donné comme égal à 1.10^{-12} , ce qui correspond à 0,08-0,8 μ dans 10 cm³, volume normal pour une titrimétrie ; la mise en oeuvre des dosages sur des volumes de 0,1 à 1 cm³ permettra alors de doser avec une précision de 1 % des quantités supérieures ou égales à 0,008 μ . Les solvants hydro-organiques présenteront le même intérêt que pour le dosage des ions Cl^- ; étant donné que le produit de solubilité de BrAg est de l'ordre de 1.10^{-16} dans l'éthanol, il sera théoriquement possible de doser à 1 % près des concentrations limites de 1.10^{-8} à 1.10^{-7} , soit de 0,008 à 0,08 μ dans 10 cm³, et pour des volumes de 0,1 cm³, de 8.10^{-5} à 8.10^{-4} d'ions Br^- .

Pour donner quelques exemples de dosages réalisés avec l'ion Br^- , on citera, ci-après, un dosage effectué sous faible force ionique, à la concentration initiale $1,11.10^{-3}$, le dosage 76, que l'on comparera au dosage 77 effectué à une même concentration initiale, mais en milieu de force ionique élevée, et forte acidité, par présence de SCl_2 à la concentration N/10.

Ces deux dosages seront d'abord étudiés isolément, puis comparés, au point de vue stabilité des potentiels, nature du précipité, courbes de précipitation et courbes qui en sont déduites, résultats quantitatifs selon les différentes techniques de dosage utilisées.

I.) DOSAGES EFFECTUES SOUS FAIBLE FORCE IONIQUE, ET pH NEUTRE :
DOSAGE 76.

Comme pour les chlorures, on trouvera dans les lignes suivantes, un extrait de la fiche technique, les observations faites sur ce dosage, ainsi que la courbe de précipitation, et les courbes qui en sont déduites, courbes de la dérivée et de l'inverse de la dérivée.

Dosage 76.

Prise d'essai = 0,799 mg
= 1.10^{-5} ion-gramme Br^{-}
Volume initial = 9 cm³
Volume au point équivalent = 10 cm³
Concentration initiale = 88,77 mg/litre
= $1,11.10^{-3}$ ion-gramme/litre
Solvants = H_2O
Ions étrangers = 1'ion d'électroneutralité K^{+} , puis NO_3^{-}
Force ionique = 0,001
Température = 22,6°C
Potentiels au voisinage du point équivalent :

$Ag^{+}.10^{-5}$	E mv	ΔE mv	$(\Delta E/\Delta Ag)10^{-7}$	$(\Delta Ag/\Delta E)10^{10}$
0,950	+88,1			
0,960	+93,5	5,4	5,4	185,5
0,970	+100,5	7,0	7,0	143,0
0,980	+110,1	9,6	9,6	104,5
0,985	+116,8	6,7	13,4	74,5
0,990	+125,7	8,9	17,8	56,2
0,995	+138,8	13,1	26,2	38,2
1,000	+162,8	24,0	48,0	20,8
1,005	+198,7	35,9	71,8	13,9
1,010	+233,0	34,3	68,6	14,6
1,015	+250,8	17,8	35,6	28,1
1,020	+262,7	11,9	23,8	42,8
1,025	+271,3	8,6	17,2	58,1
1,030	+278,1	6,8	13,6	73,5
1,040	+288,3	10,2	10,2	98,0
1,050	+295,9	7,6	7,6	151,0

Résultats = MD = md = $1,0025.10^{-5}$ ion-gramme Br^{-}
MED = $1,0050.10^{-5}$ ion-gramme Br^{-}
med = $1,0060.10^{-5}$ ion-gramme Br^{-}

Observations : I) Les mesures de potentiel ont été effectuées après 3 minutes d'agitation, suivies d'un repos, jusqu'à ce que les potentiels deviennent stables, (c'est-à-dire varient de 0,1 mv par minute au maximum).

La courbe de précipitation a été tracée à partir du point $0,900.10^{-5}Ag^{+}$, la précipitation ayant été menée d'emblée jusqu'à cette valeur, par addition progressive de solution titrante, addition qui fut suivie de 20 minutes d'agitation rapide.

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
CHICAGO, ILL. 60637
1968

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
CHICAGO, ILL. 60637
1968

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS				
1	2	3	4	5
6	7	8	9	10
11	12	13	14	15
16	17	18	19	20
21	22	23	24	25
26	27	28	29	30
31	32	33	34	35
36	37	38	39	40
41	42	43	44	45
46	47	48	49	50
51	52	53	54	55
56	57	58	59	60
61	62	63	64	65
66	67	68	69	70
71	72	73	74	75
76	77	78	79	80
81	82	83	84	85
86	87	88	89	90
91	92	93	94	95
96	97	98	99	100

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
CHICAGO, ILL. 60637
1968

mv

Dosage 77 et 76

$\text{Br}^- = 1.10^{-5}$

$|\text{Br}^-| = 1,11.10^{-3}$

Force ionique élevée

pH acide par SCl_2

Courbe 77

Courbe 76

(décalée de -21 mv)

0,900

1

$\text{Ag}^+ 10^{-5}$

Fig. (108)

-503-

y $\cdot 10^{-10}$
y' $\cdot 10^{-7}$

— Dosage 77 $[\text{Br}^-] = 1,11 \cdot 10^{-3}$
- - - Dosage 76 $[\text{Br}^-] = 1,11 \cdot 10^{-3}$

Milieu SO_4H_2
 H_2O seul

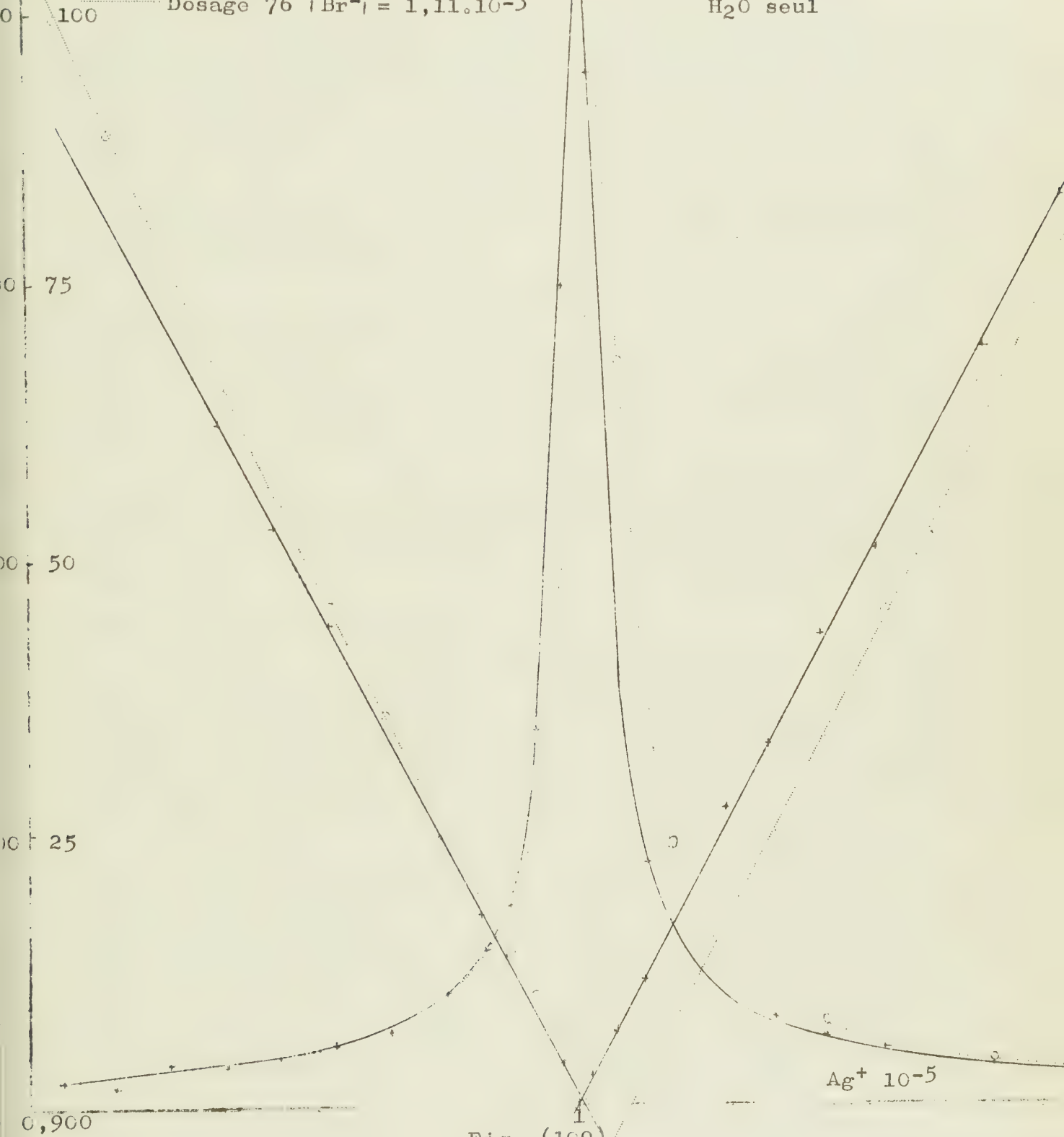


Fig. (109)

2) Le potentiel à $0,900.10^{-5}$ est peu stable ; il est plus stable à $0,910.10^{-5}$, stable à $0,920.10^{-5}$, très stable à partir de $0,930.10^{-5}$.

Le potentiel redevient instable au point équivalent, pour le point $1,005.10^{-5}$: le potentiel diminue en effet de 8 mv en 10 minutes : le précipité blanchit sans flocculer, et l'agitation de la solution ne modifie pas l'évolution du potentiel.

A $1,010.10^{-5}$, le potentiel diminue de 3,7 mv en 14 minutes, et les agitations intermédiaires font remonter chaque fois les potentiels de 1 à 3 mv (ces agitations sont de 15 secondes).

A $1,015.10^{-5}$, la dérive du potentiel n'est plus que de 0,3 mv par minute et à $1,020.10^{-5}$, les potentiels sont stables.

Par conséquent, on notera que le précipité se met à évoluer lentement à partir du point équivalent : le précipité ne se trouve donc pas à chaque instant en équilibre avec la solution surnageante.

3) Le précipité est nettement colloïdal, et d'un blanc bleuté au point $0,900.10^{-5}$; à $0,960.10^{-5}$, la solution est plus blanche, surtout à partir du point équivalent, en même temps que les potentiels deviennent très instables.

En fin de titrage le précipité abandonné à lui-même pendant 12 heures est formé d'un sédiment surmonté d'une suspension colloïdale.

4) Si l'on compare la courbe 76 à la courbe 77, (qui comme nous le verrons est une courbe symétrique), la courbe de précipitation du dosage 76 révèle un important retard à la précipitation, qui commence à l'approche du point équivalent théorique pour se terminer aux environs du point $1,050.10^{-5}$ (fig.107).

Par contre en dehors de cette zone les deux courbes sont superposables.

5) Si l'on considère maintenant la courbe de la dérivée, fig.(109), on observe une variation de potentiel, au point équivalent, moins importante que dans le cas du dosage 77 ; mais c'est surtout l'inverse de la dérivée qui montre l'asymétrie de la courbe de l'inverse de la dérivée au voisinage de son minimum, ainsi qu'un rapprochement des branches du V formé par cette courbe, aux points les plus éloignés du point équivalent, après le début de la zone excès Ag^+ .

L'inverse de la dérivée montre donc que la précipitation ne se produit pas de façon régulière, à la fois dans la zone du point équivalent et les zones qui en sont le plus éloignées soit vers $0,900.10^{-5}$ ou vers $1,100.10^{-5}$: donc dans ces zones le précipité était en évolution lente et loin d'un état d'équilibre avec la solution surnageante.

6) Si l'on compare entre eux MD, MED et med, on voit que les valeurs trouvées selon ces différentes méthodes se décalent très nettement les unes par rapport aux autres, ce que souligne la nette asymétrie de la courbe de précipitation.

MD, et par conséquent md, donnent des valeurs assez proches de la valeur théorique ; étant donné que le saut de potentiel entre $1,000.10^{-5}$ et $1,005.10^{-5}$ est de 35,9 mv, il serait possible, en diminuant les incréments de réactifs titrants, au voisinage du point équivalent, de déterminer trois points intermédiaires, séparés d'environ 10 mv ; dans ces conditions, MD et md, pourront donner des résultats à 0,001 près, soit avec une sensibilité de 1/1.000.

MED donne comme résultat 1,0050 à 1/1.000 près ; même en tenant compte des erreurs volumétriques, le résultat expérimental est nettement par excès.

L'erreur par excès est encore plus nette avec med.

PER, donnera bien entendu une valeur également par excès ; la sensibilité de cette méthode en supposant le potentiel connu à 0,1 mv près est de l'ordre de 0,5/1.000 près ; il est facile de calculer quelle serait la précision, en fonction de l'incertitude qui pèsera sur ce potentiel équivalent repéré : ainsi, si la zone d'incertitude est de 1 mv, la sensibilité ne sera plus que de 5/1.000.

EN CONCLUSION, la précipitation des ions Br^- , à la concentration voisine de 1.10^{-5} , en solvant aqueux pur, sans additif, s'accompagne en de nombreux points de la courbe d'une nette instabilité des potentiels ; une partie du précipité se sédimente, l'autre reste à l'état colloïdal ; la courbe de précipitation est asymétrique, surtout dans la zone qui suit immédiatement le point équivalent, si bien que les différents résultats obtenus par les méthodes envisagées, sont tous par excès, et, le plus nettement, pour les méthodes par extrapolation, MED et med.

2°) DOSAGES EFFECTUES A FORCE IONIQUE ELEVEE ET pH ACIDE : DOSAGE 77.

L'étude de ce dosage sera faite de la même façon que pour le dosage 76.

Dosage 77.

Caractéristiques : identiques au dosage 76

Ions étrangers = $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$, puis NO_3^-

pH =

Force ionique = 0,25

Température = 23°C

Potentiels au voisinage du point équivalent :

2. The second part of the document focuses on the financial aspects of the organization. It provides a detailed overview of the budget, including the projected income and expenses for the upcoming year. This section also discusses the various financial risks and how they are being managed to ensure the organization's financial stability.

3. The third part of the document addresses the operational aspects of the organization. It describes the various processes and procedures that are in place to ensure the efficient and effective delivery of services. This section also discusses the various challenges that the organization is facing and how they are being addressed.

4. The fourth part of the document discusses the human resources aspect of the organization. It provides an overview of the current staff levels and the various roles and responsibilities of the different departments. This section also discusses the various training and development programs that are in place to ensure that the staff is equipped with the necessary skills and knowledge to perform their duties effectively.

5. The fifth part of the document discusses the legal and regulatory aspects of the organization. It provides an overview of the various laws and regulations that the organization is subject to and how they are being complied with. This section also discusses the various legal risks and how they are being managed to ensure the organization's legal compliance.

6. The sixth part of the document discusses the environmental and social aspects of the organization. It provides an overview of the various environmental and social issues that the organization is facing and how they are being addressed. This section also discusses the various initiatives that are in place to promote sustainability and social responsibility.

7. The seventh part of the document discusses the future of the organization. It provides an overview of the various strategic initiatives that are in place to ensure the organization's long-term success. This section also discusses the various challenges that the organization is facing and how they are being addressed to ensure the organization's future growth and development.

$\text{Ag}^+ \cdot 10^{-5}$	E mv	ΔE mv	$(\Delta E / \Delta \text{Ag}) 10^{-7}$	$(\Delta \text{Ag} / \Delta E) 10^1$
0,950	+68,0			
0,960	+73,7	5,7	5,7	176,0
0,970	+80,7	7,0	7,0	143,0
0,980	+90,9	10,2	10,2	98,0
0,985	+98,1	7,2	14,4	69,5
0,990	+107,3	9,2	18,4	54,7
0,995	+124,6	17,3	34,6	29,8
1,000	+162,3	37,7	75,4	13,4
1,005	+209,9	47,6	95,2	10,5
1,010	+229,1	19,2	38,4	26,1
1,015	+240,3	11,2	22,4	44,6
1,020	+248,1	7,8	15,6	64,0
1,025	+250,1	6,0	12,0	83,3
1,030	+258,8	4,7	9,4	106,5
1,040	+266,6	7,8	7,8	131,5
1,050	+272,4	5,8	5,8	172,5

Résultats : MD = md = $1,0025 \cdot 10^{-5} \text{Ag}^+$ ion-gramme Br^-

MED = $1,0010 \cdot 10^{-5}$ ion-gramme Br^-

med = $1,0010 \cdot 10^{-5}$ ion-gramme Br^-

Observations : I) Les mesures de potentiel ont été effectuées après 3 minutes d'agitation, puis repos jusqu'à stabilisation à 0,1 mv par minute.

La précipitation a été menée d'emblée jusqu'à $0,900 \cdot 10^{-5} \text{Ag}^+$, par addition progressive de réactif précipitant, et sous agitation ; cette agitation a été poursuivie pendant 15 minutes, avant de continuer le dosage.

2) Les potentiels sont très stables jusqu'à $0,940 \cdot 10^{-5}$, puis stables par la suite. Au point $1,090 \cdot 10^{-5}$, qui était le point final du dosage, la stabilité du potentiel était complète puisque le potentiel n'a même pas varié de 0,1 mv pendant plusieurs minutes. Par conséquent, si la courbe de précipitation est satisfaisante, ce qui est le cas, cette stabilité des potentiels montre que le précipité se met rapidement en équilibre avec la solution surnageante.

3) A $0,900 \cdot 10^{-5}$, le précipité est entièrement floculé, sédimenté, et sa couleur est blanc jaunâtre ; le liquide surnageant est limpide.

A $0,940 \cdot 10^{-5}$, un trouble apparaît à nouveau dans le liquide surnageant mais les potentiels restent stables ; à $1,010 \cdot 10^{-5} \text{Ag}^+$, le liquide surnageant s'est à nouveau éclairci ; enfin à $1,090 \cdot 10^{-5}$, les flocons de précipité semblent avoir subi une contraction sans que la stabilité des potentiels n'en soit affectée.

Le précipité terminal a été examiné au microscope : il révèle des grains isolés, des flocons lâches, ainsi que des flocons de volume important et qui apparaissent plus denses.

Etant donné que la floculation s'est produite en plusieurs fois, on comprend que le précipité paraisse hétérogène, puisqu'il juxtapose des éléments formés à des moments différents ; cependant, puisque, comme nous le verrons, la courbe de précipitation est satisfaisante, ainsi que les résultats, c'est que le précipité était en équilibre avec la solution mère surnageante.

4) La courbe de précipitation est très régulière ; si on lui superpose la courbe symétrique que l'on peut obtenir d'elle par rapport au point équivalent, on observe que la superposition des courbes est pratiquement parfaite, et on peut en déduire que la courbe de précipitation est une courbe symétrique, sur l'ensemble de ses points.

5) La courbe de la dérivée et celle de l'inverse de la dérivée, sont, bien entendu, symétriques elles aussi, et leur maximum ou leur minimum, coïncide parfaitement sur l'axe Ag^+ , observation qui confirme la régularité de la précipitation tout au long de la courbe de dosage.

6) MD et md, par définition même, en fonction de l'incrément ajouté de part et d'autre du point équivalent, donnent comme résultat $1,0025 \cdot 10^{-5}$; mais étant donné que dans cet intervalle $1,0000 \cdot 10^{-5}$ et $1,0050 \cdot 10^{-5}$, le saut de potentiel est de 47,6 mv, on pourrait déterminer quatre points intermédiaires distants d'au moins 10 mv, ce qui permettrait de déterminer MD et md avec une sensibilité de 0,5/1.000 près. A l'échelle du graphique, ci-joint, MED et med donnent une sensibilité de 1/1.000 ; à une échelle plus grande, cette sensibilité est plus importante encore.

Quant aux résultats expérimentaux avec MED et med, ils sont excellents, étant donné les erreurs de volumétrie qui ont pu être commises.

EN CONCLUSION, bien que le précipité ne soit pas obtenu à l'état très dispersé, en solvant aqueux, additionné de SO_4H_2 , afin d'obtenir une concentration N/10, la courbe de précipitation est très régulière, les potentiels stables et les résultats excellents, plus particulièrement avec les méthodes par extrapolation ; MED et med, donnent exactement les mêmes résultats, ce qui confirme la parfaite symétrie de la courbe de titrage.

3°) COMPARAISON DES DOSAGES 76 et 77.

Si l'on compare le dosage 76, qui a été réalisé en solution neutre et de faible force ionique, et le dosage 77, réalisé à force ionique élevée et pH acide, on notera successivement que :

1) Les potentiels sont stables dans le cas du dosage 77, en tous points de la courbe, contrairement au dosage 76.

2) Le précipité est entièrement floculé dans le cas du dosage 77, en fin de dosage, alors que dans le cas du dosage 76, il comporte à la fois une suspension colloïdale et un sédi-

ment : dans ce dernier cas, le précipité comprend donc deux éléments, l'un colloïdal, l'autre coagulé, et dont les comportements, vis à vis des ions précipitants, ajoutés à la solution sont certainement très différents.

3) Seule la courbe 77 est une courbe parfaitement symétrique, cette symétrie étant mise en évidence, par l'étude de la courbe de précipitation, par les courbes de la dérivée et de l'inverse de la dérivée, et par les résultats identiques donnés par MED et med.

4) Le dosage 77 est celui qui donne les meilleurs résultats quantitatifs, et qui sont compris dans les limites que laisse prévoir, à priori, l'incertitude sur la précision des mesures volumétriques et potentiométriques.

EN CONCLUSION, lorsque l'on opère en solvant aqueux, on obtiendra d'excellents dosages si l'on procède en milieu $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$: cet additif permet au précipité de se mettre en équilibre rapide, en tous points du dosage, avec la solution surnageante, si bien que les potentiels sont rapidement stables, la courbe de précipitation parfaitement symétrique ; d'où des résultats excellents, compris dans les limites fixées par le calcul d'erreur. Ces conclusions sont les mêmes que celles auxquelles avait abouti l'étude du dosage des ions chlorures.

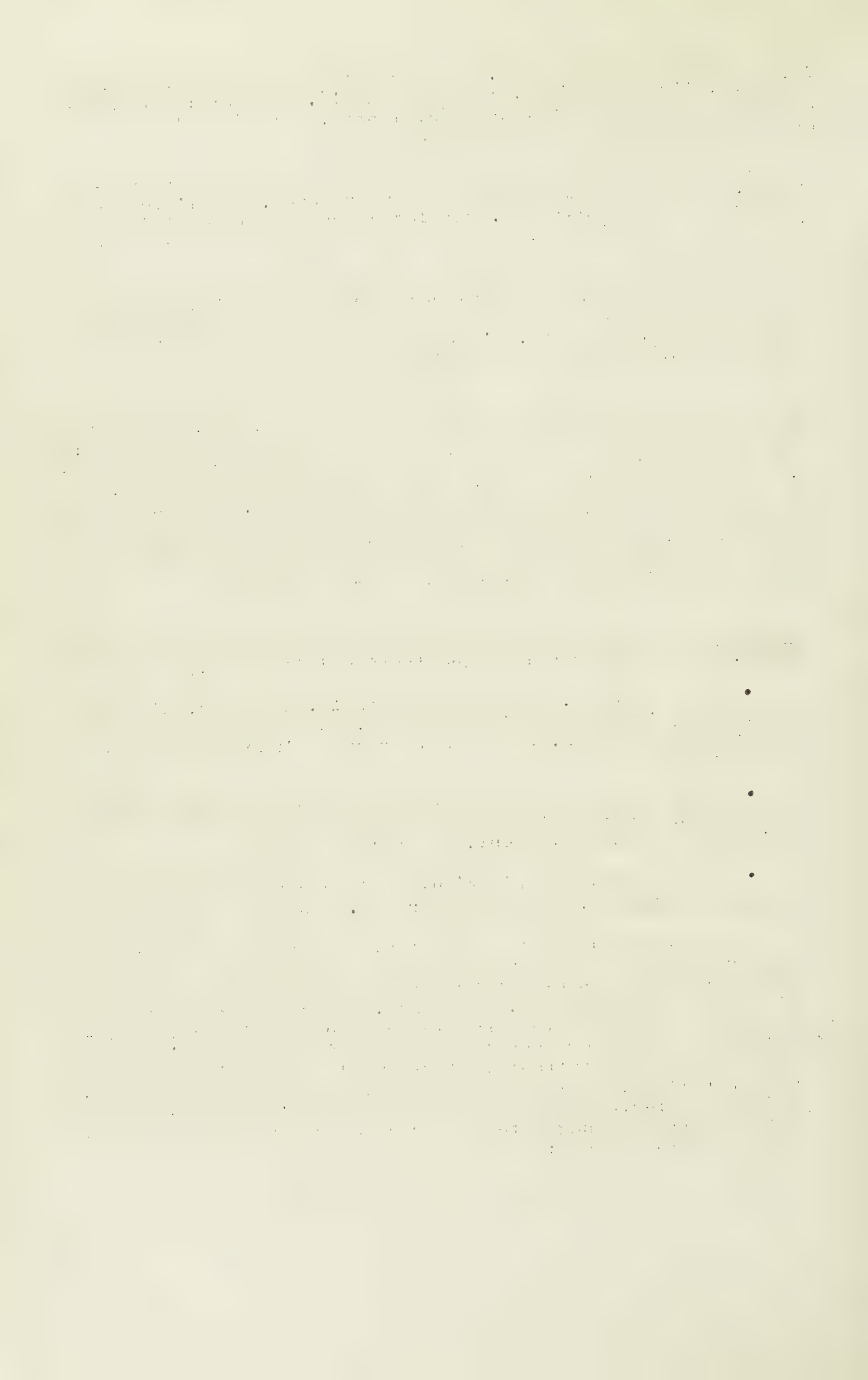
COMPLEMENT. Plusieurs dosages ont été effectués à faible force ionique, pH neutre et à la concentration initiale $0,77 \cdot 10^{-2}$:

1*) Le dosage 43, dont les potentiels, au repos, n'ont été relevés qu'après stabilisation à 0,1 mv près : ce dosage a duré plusieurs jours, ce qui a introduit d'importantes interruptions.

2*) Le dosage 44 a été effectué en mesurant les potentiels après 2 minutes d'agitation suivies de 5 minutes de repos avant le point équivalent, 2 minutes après.

3*) Le dosage 45 a été exécuté à la cadence suivante : 1 minute d'agitation, 1 minute de repos, mesure du potentiel...

Les remarques qui ont été faites, à propos de ces dosages sont identiques à celles qui ont été accumulées au cours des dosages des chlorures et des bromures ; cependant à l'occasion de l'examen des graphiques, ci-joints, il est intéressant de souligner comment se révèle sur les courbes de titrage, un arrêt plus ou moins long dans la cadence qui préside à l'addition de la solution titrante, alors que les conditions de milieu sont telles (faible force ionique, pH neutre) que le précipité évolue lentement et sans possibilité d'équilibre rapide avec la solution surnageante ; pour cela on examinera les quatre courbes ci-jointes :



E mv

$$\text{Br}^- = 1.10^{-4}$$

$$\text{Br}^- = 1.10^{-4}$$

$$\text{volume} = 13 \text{ cm}^3$$

D.43 E mesuré après stabilisation

D.44 E mesuré après 2 minutes agitation, 3 minutes repos

D.45 E mesuré après 1 " " 1 " "

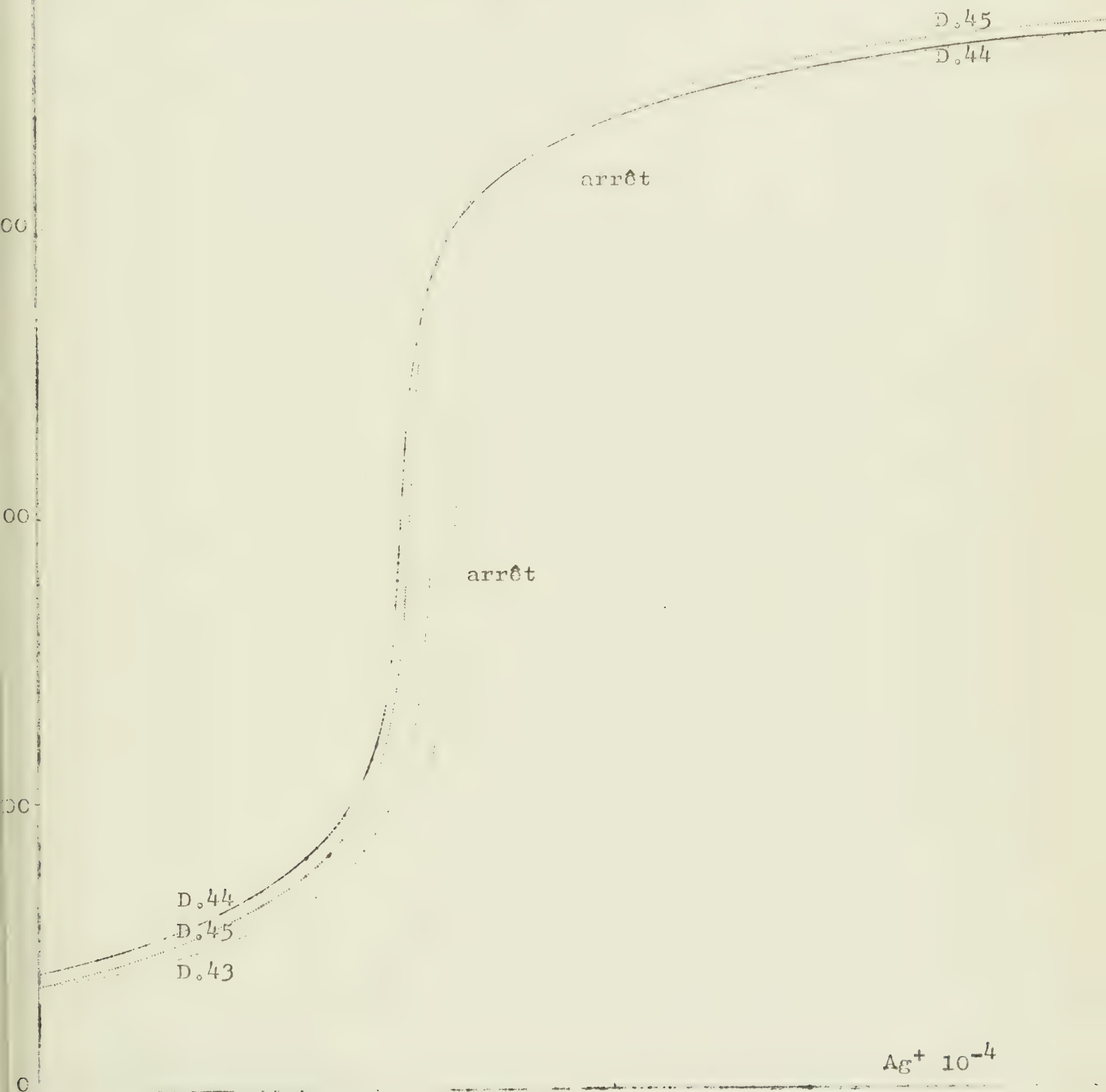


Fig. (110)

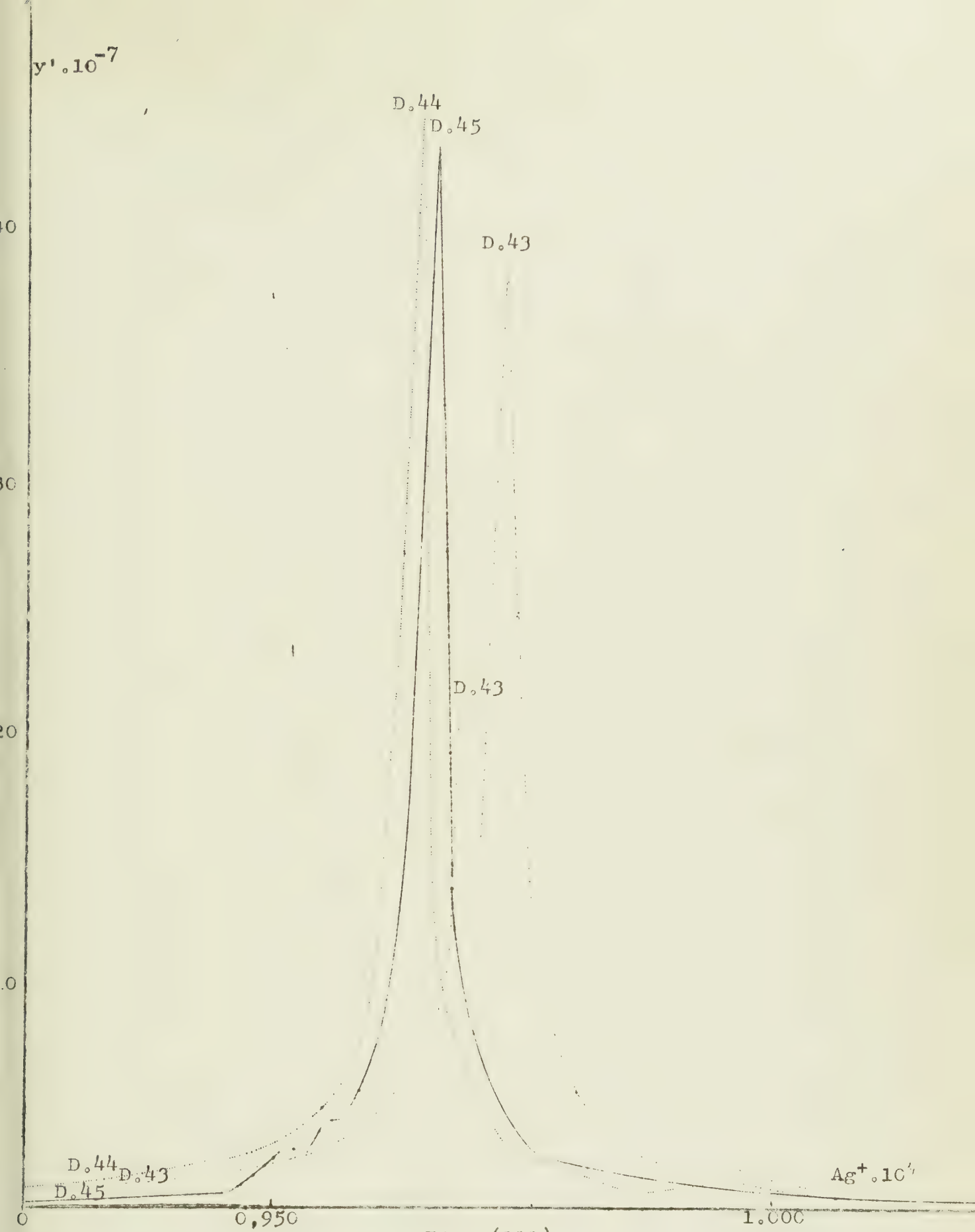


Fig. (111)

$y' \cdot 10^7$

800

D.43

D.44

D.45

600

400

200

D.43

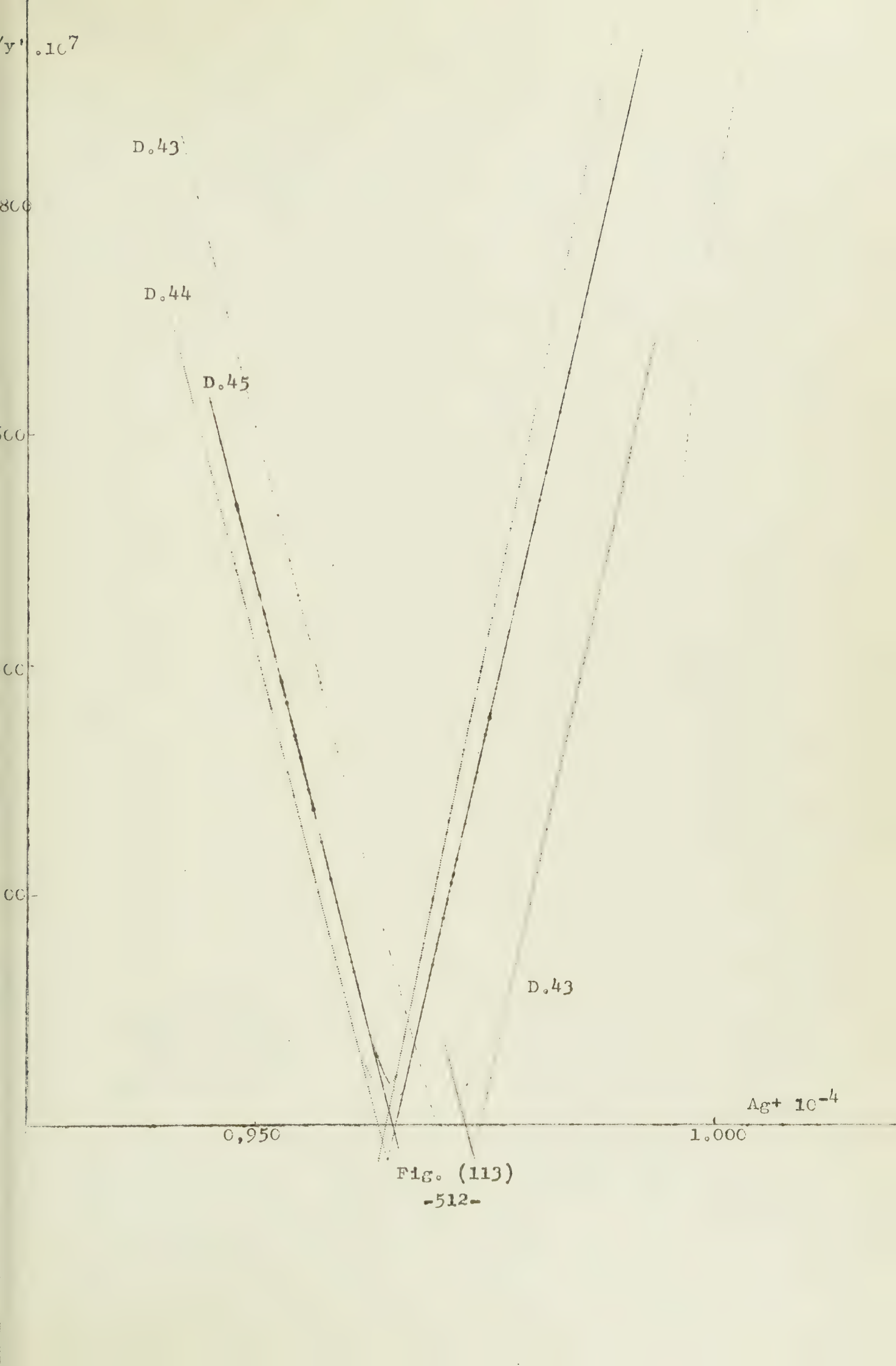
$Ag^+ 10^{-4}$

0.950

1.000

Fig. (113)

-512-



$1/y^+ \cdot 10^{10}$

Dosage 45

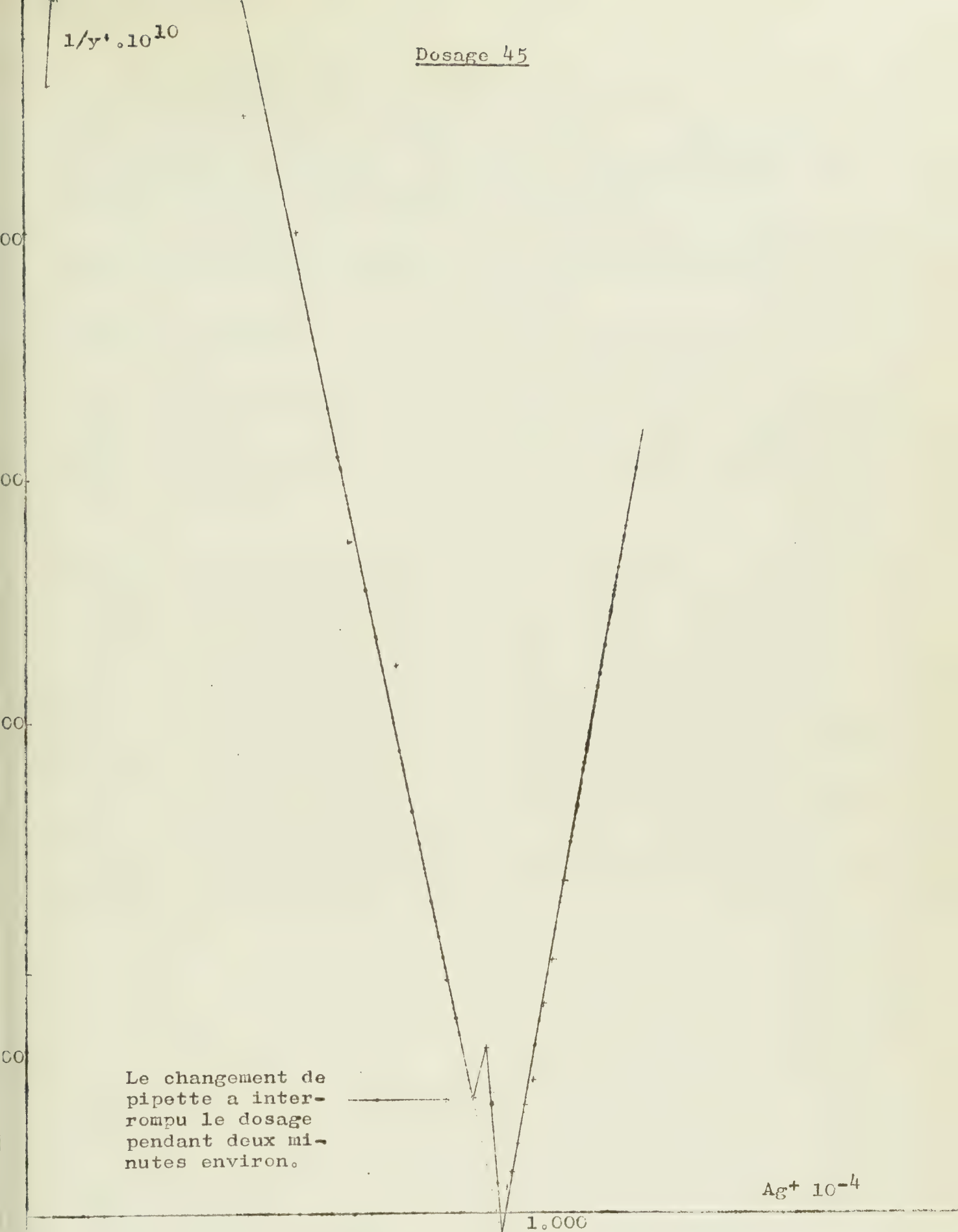


Fig. (113)

1°) Les courbes de précipitation fig. (110). La courbe 43 met très nettement en évidence un phénomène particulier : chaque fois que le dosage a été interrompu, la courbe a été reprise à partir d'un potentiel plus bas, comme si la précipitation n'était influencée que par les ions Br^- non précipités ; et le parallélisme de la fin de la courbe interrompue et du début de la section suivante est significatif à ce sujet.

2°) Les courbes des dérivées des trois dosages, sont dans le voisinage du point équivalent d'un parallélisme très poussé fig. (111).

3°) Il en est de même pour les courbes des inverses de dérivées fig. (112).

4°) Enfin dans la dernière courbe à plus grande échelle, fig. (113), pour le minimum de la dérivée du dosage 45, la perte de temps due à la nécessité de changer de pipette, manipulation qui a interrompu le dosage pendant 2 minutes seulement, a eu une répercussion fort nette sur la courbe qui prend une forme en baïonnette.

EN CONCLUSION, le parallélisme de toutes ces courbes montre que dans ces conditions, le précipité évolue lentement ; l'évolution du précipité semble indépendante du milieu surnageant ; la régularité des courbes de dosage est satisfaisante, bien que la précipitation ne s'effectue pas dans des conditions convenables, pourvu que le rythme du dosage (addition d'un incrément de réactif précipitant, agitation, repos, mesure de potentiel...) soit minutieusement respecté ; par conséquent, il existe des cas où un examen rapide de la courbe de titrage laisse croire à une précipitation régulière, alors qu'en réalité le dosage ne s'effectue pas dans de bonnes conditions ; des conclusions valables ne peuvent être déduites sur la bonne marche d'un dosage, que par le rapprochement de toutes les observations que l'on peut faire sur ce dosage, à savoir : la stabilité des potentiels, la nature du précipité, la symétrie de la courbe, la comparaison avec la courbe théorique correspondante, et la confrontation des résultats quantitatifs selon les différentes méthodes de dosage utilisables.

D O S A G E E X P E R I M E N T A L

D E S

I O D U R E S

=====

Etant donné la parenté qui existe entre les différents halogénures, Cl^- , Br^- et I^- , les observations faites sur les dosages des chlorures et des bromures sont certainement généralisables aux dosages des iodures.

Cependant, la solubilité de l'iodure d'argent étant très inférieure à celle du chlorure et du bromure d'argent, il est possible que des dosages effectués à une même concentration initiale que pour Cl^- et Br^- , révèlent, au voisinage du point équivalent, des phénomènes physico-chimiques, qui étaient restés inapparents ou non significatifs, dans le cas des chlorures ou des bromures.

Enfin, cette plus grande insolubilité permet d'avoir des dosages beaucoup plus sensibles, à une même concentration initiale, que pour les autres halogénures ; ou encore, elle permet de prévoir la possibilité du dosage des iodures, avec une bonne précision, pour des dilutions très élevées, et, qui effectuées sur des micro-volumes, permettront de réaliser des dosages de prise d'essai infime d'iodure.

Le matériel utilisé sera le même que pour les bromures et les chlorures, ainsi que les techniques de dosage, et l'établissement du dossier technique (fiche technique, courbe de précipitation et celles qui en sont déduites).

Les dosages qui seront rapportés dans ce chapitre confirmeront l'intérêt des dosages en milieu $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$, et dans le sens, X^- par Ag^+ .

En se basant sur les résultats obtenus dans le titrage des chlorures, les dilutions extrêmes qui peuvent être dosées dans le cas des iodures sont de l'ordre de 10^{-7} à 10^{-8} ion-gramme I^- , puisque le produit de solubilité est de l'ordre de $1,56 \cdot 10^{-16}$. Cette concentration correspond à une prise d'essai de 0,0013 microgramme dans un volume de 1 cm^3 , d'où l'on peut déduire que l'on déterminera une prise d'essai de $1,3 \cdot 10^{-4}$ à $1,3 \cdot 10^{-3}$, et que l'on dissoudra dans 0,1 cm^3 de solvant, pour en effectuer un dosage à 1 % près. Cette extrapolation est légitime puisque SHINER et MORRIS (251) donnent comme dilution limite pour le dosage des iodures, 10^{-6} , avec une précision supérieure à 1 %, et que KOLTHOFF et LINGANE (19) ont réussi à titrer Ag^+ par I^- , à des concentrations de 10^{-7} , et avec une précision de ± 3 %. Il semble d'ailleurs d'après WOLF et SCHUTT (184), étude de l'électrode au chapitre potentiométrique, que cette dilution soit la dilution minimum que peut atteindre les X^- dans les titrations potentiométriques avec une électrode d'argent. Il est possible que des concentrations plus basses puissent être atteintes avec une électrode de Hg, ou en solvant organique.

Les solvants hydro-organiques doivent également présenter un grand intérêt dans le cas des dosages des iodures, en accroissant encore l'insolubilité du précipité : étant donné que le produit de solubilité de IAg est de l'ordre de

4.10^{-20} dans l'éthanol ; il est théoriquement possible de doser $2,5.10^{-5}$ à $2,5.10^{-5}$ microgramme de I^- dissous dans $0,1 \text{ cm}^3$ de solvant ; quant aux dilutions limites elles sont de l'ordre de 2.10^{-10} .

Les dosages qui seront étudiés dans ce chapitre auront été choisis, soit parcequ'ils révèlent des phénomènes physico-chimiques intéressants, (c'est le cas des dosages effectués sous une faible force ionique), soit parcequ'ils confirment les observations qui ont été faites dans le dosage des chlorures et des bromures, en particulier à force ionique élevée et en milieu $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$.

Le premier groupe des dosages étudiés ci-dessous, est celui des dosages réalisés à de faibles forces ioniques, les uns à la concentration initiale 1.10^{-2} , dosage 26, 30, 33 et 49 ; d'autres à la concentration initiale $0,7.10^{-4}$.

Le deuxième groupe est celui des dosages réalisés en milieu $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$; à la concentration initiale 1.10^{-3} , la comparaison du dosage 83 (qui est un dosage I^- par Ag^+), et du dosage 84 (dosage de Ag^+ par I^-) montrera qu'il est préférable d'adopter comme sens de dosage, I^- par Ag^+ , toutes les fois que le choix en est laissé à l'analyste. Puis à la concentration initiale 1.10^{-4} , on étudiera le dosage 86 caractérisé par le fait qu'après chaque addition d'ions titrants, la mesure de potentiel a été effectuée après 2 minutes d'agitation, suivies de 1 minute de repos, le dosage 87 avec 2 minutes d'agitation suivies de 2 minutes de repos, et le dosage 85 réalisé en mesurant les potentiels, après 2 minutes d'agitation, puis repos de la solution jusqu'à ce que les indications de l'électrode fussent stabilisées.

Au cours de ces dosages, après mention de la fiche technique, les observations porteront, comme précédemment, sur la stabilité des potentiels, la nature du précipité, la forme de la courbe de titrage et des courbes qui en sont déduites, enfin sur les résultats donnés par les différentes méthodes de titrage qui auront été utilisées ; des conclusions seront faites sur chaque dosage, puis sur chacun des groupes de dosages apparentés ; enfin, on rapprochera l'ensemble des observations ainsi faites, afin d'établir les conditions qui permettront d'obtenir les meilleurs résultats dans le dosage argentopotentiométrique des ions iodures.

I°) DOSAGES EFFECTUES SOUS FAIBLE FORCE IONIQUE ET pH NEUTRE.

1°) Dosages effectués à la concentration initiale 1.10^{-3} à 1.10^{-2} .

Plusieurs dosages ont été effectués dans ces conditions : ce sont les dosages 26, 30, 33 et 49 ; ils ont été effectués en solution pure de IK dans H_2O , et de la même manière, mais avec de légères modifications nécessitées par un examen plus poussé de tel point particulier de la courbe de précipitation.

Tous ces dosages ne seront pas étudiés en détail ; le dosage type sera le dosage 33, que l'on complètera par des observations ou des courbes, provenant des trois autres dosages.

Ces dosages révéleront, d'abord, l'importance du saut de potentiel aux environs du point équivalent, phénomène attendu étant donné la concentration initiale élevée, et le très faible produit de solubilité de l'iodure d'argent ; mais surtout dans ce milieu, il est surprenant d'observer un dédoublement du point équivalent, phénomène important et toujours présent, qui laisse d'abord croire à la présence d'une impureté dans les réactifs utilisés ; ce phénomène n'est pas mentionné dans les ouvrages classiques de titrage potentiométrique, si ce n'est par LANGE.

Dosage 33.

Prise d'essai = 12,693 mg
 $= (1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme I^-

Volume initial = 14 cm^3

Volume au point équivalent = 15 cm^3

Concentration initiale = 0,906 gramme /litre

$= 0,714 \cdot 10^{-2}$ ion-gramme/litre

Solvants = H_2O

Ions étrangers = les ions nécessités par électroneutralité : K^+ , puis NO_3^-

pH = 6

Force ionique = 0,007

Température = $19^\circ C$

Potentiels au voisinage du point équivalent :

$Ag^+ \cdot 10^{-4}$	E mv	$\Delta E \text{ mV}$	$(\Delta E / \Delta Ag^+) \cdot 10^{-3}$	$(\Delta Ag / \Delta E) \cdot 10^3$
0,9900	-94,8			
0,9910	-82,4	12,4		
0,9920	-61,3	21,1	4,22	237
0,9930	-30,2	29,1	5,82	174
0,9940	+ 6,2	36,4	<u>7,28</u>	<u>138</u>
0,9950	+28,7	22,5	4,50	222

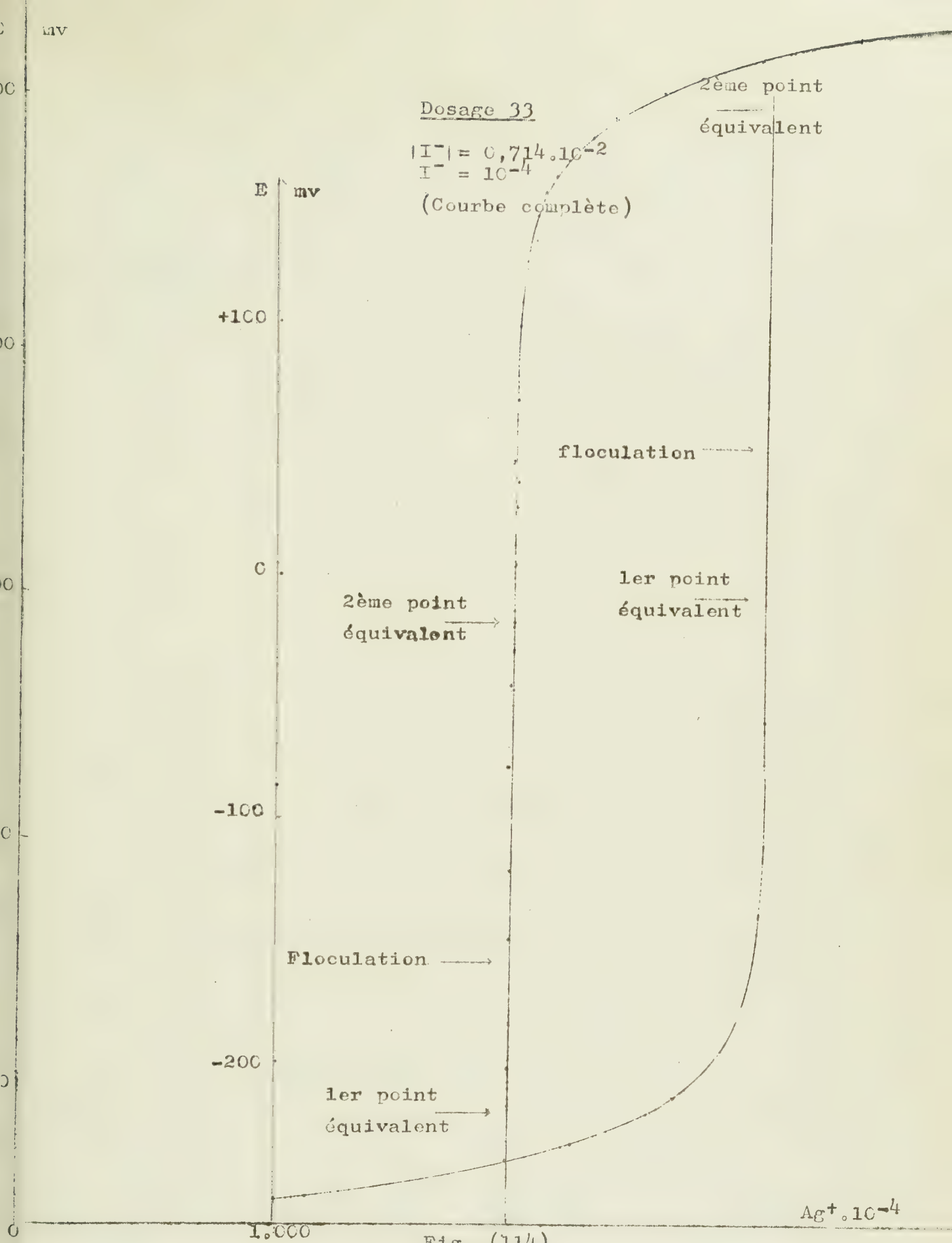


Fig. (114)

Dosage 33

$$I^- = 10^{-4}$$

$$[I^-] = 0,714 \cdot 10^{-2}$$

Potentiel
équivalent Cl^-

2ème point
équivalent

Floculation

1er point équivalent

Courbe symétrique

$Ag^+ 10^{-4}$

0,9900

1,0000

Fig. (115)

$Ag^+ \cdot 10^{-4}$	E mv	ΔE_{mV}	$(\Delta E / \Delta Ag^+) \cdot 10^{-8}$	$(\Delta Ag / \Delta E) \cdot 10^8$
0,9960	+38,8	10,1	2,02	495
0,9970	+61,6	22,8	4,56	219
0,9975	+87,0	25,4	10,2	98
0,9977	+103,4	26,4	26,4	37,9
0,9979	+128,8	25,4	25,4	39,4
0,9981	+161,3	32,5	32,5	30,8
0,9983	+211,4	50,1	50,1	19,8
0,9985	+234,2	22,8	22,8	43,8
0,9987	+244,0	9,8	9,8	102
0,9990	+253,4	9,4	6,2	163
0,9995	+262,2	8,8	3,52	284
1,0005	+277,4	15,2	3,04	330
1,0025	+293,0	15,6	1,56	641
1,0055	+306,0	13,0	0,86	11,60

Résultats : Premier point équivalent :

MD = md = $0,9935 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme I^-

MED = $0,9935 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme I^-

med = $0,9940 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme I^-

Deuxième point équivalent :

MD = md = $0,9982 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme I^-

MED = $0,9982 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme I^-

med = $0,9981 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme I^-

Observations sur les dosages 33, 26, 30 et 49.

1) Le dosage 49 a été effectué selon le rythme 1 minute d'agitation, mesure du potentiel après 5 minutes de repos ; les autres dosages, après 1 minute d'agitation puis repos jusqu'à stabilisation suffisante du potentiel.

2) Les potentiels ont été assez stables tout au long des dosages, sauf en un point précis, à l'approche du point équivalent ; ainsi dans le cas du dosage 33, cette zone limitée d'instabilité commence au potentiel +61,6 mv, qui correspond au point $0,9970 \cdot 10^{-4} Ag^+$; au point $0,9975 \cdot 10^{-4}$, le potentiel passe peu à peu de la valeur +100 mv à une valeur stabilisée de +87,0 mv ; par la suite, une stabilité suffisante est retrouvée.

Dans le cas du dosage 49, cette zone va de $0,9899 \cdot 10^{-4}$ à $0,9909 \cdot 10^{-4} Ag^+$ entre les potentiels +25,3 et +43,3 mv.

3) L'amplitude de la variation de potentiel entre le début et la fin du dosage, est très importante, puisque, par exemple, dans le dosage 33, le potentiel pour $Ag^+ = 0$ était de -256,4, et atteignait +431,3 mv pour $2,005 \cdot 10^{-4} Ag^+$, soit au total une variation de 687,7 mv.

Toutes ces courbes présentent une anomalie qui est un dédoublement du point équivalent : étant donné la stabilité suffisante des potentiels, la grande précision des courbes que l'on peut tracer, l'importante variation des potentiels dans la zone du point équivalent, on pourrait penser à la présence d'une impureté dans l'iodure de potassium utilisé, impureté telle que Br^- ou Cl^- , à l'état de traces.

Une étude détaillée des environs du point équivalent, permet de mettre en évidence les faits suivants :

a) Aucun de ces deux points équivalents, ne donne un potentiel voisin du potentiel théorique de I^-Ag , potentiel qui est de l'ordre de +90 mv à 20°C relativement à la demi-pile au calomel ; les valeurs expérimentales obtenues dans les différents dosages sont les suivantes :

Dosages	1° point équivalent	2° point équivalent
26	-10 mv	+189 mv
30	-12 mv	+206 mv
33	-12 mv	+186 mv
49	-19 mv	+203 mv

La concordance des potentiels dans chaque groupe est remarquable ; aucun ne donne le potentiel équivalent théorique, même compte tenu d'un éventuel décalage important, provenant du potentiel de jonction.

b) Seul le deuxième point équivalent donne un dosage quantitatif.

c) Dans tous ces dosages, la floculation s'est produite brutalement entre les deux points équivalents expérimentaux ; la floculation est accompagnée par une instabilité des potentiels, et ces potentiels diminuent peu à peu ; cependant, la solution surnageante n'est pas entièrement clarifiée par cette floculation : elle reste trouble jusqu'au deuxième point équivalent ; la précipitation ne se termine ainsi totalement qu'avec le deuxième point équivalent.

d) Si l'on considère la courbe de précipitation au voisinage du point équivalent, représentée à grande échelle (dosage 33, fig. 115), les maximums de la dérivée (dosages 33 et 49, fig. 116 et 117), les minimums de l'inverse de la dérivée (dosages 33 et 49, fig. 118 et 120), il apparaît très nettement un fait singulier : le deuxième point équivalent est toujours le plus important contrairement à ce que l'on pourrait prévoir si ce saut de potentiel était dû à une trace d'ion Br^- ou Cl^- , à quelques 1/1.000 de la quantité initiale de I^- .

e) Enfin ce phénomène sera très estompé, lorsque les dosages seront effectués en milieu $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$.

$\frac{\Delta E}{\Delta Ag} \cdot 2 \cdot 10^{-3}$ mv/ion-gramme Ag^+

Dosage 33

Courbe de la dérivée

$I^- = 1 \cdot 10^{-4}$ en solution pure;
 $|I^-| = 0,714 \cdot 10^{-2}$

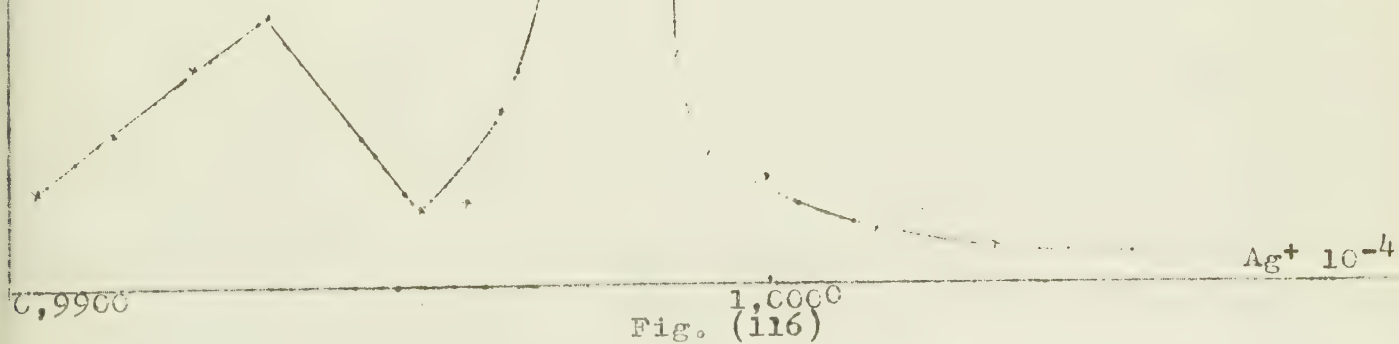


Fig. (116)

$$\frac{\Delta E}{\Delta Ag} \cdot 10^{-7}$$

Dosage 49

Courbe de la dérivée

$I^- = 1 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme en
solution pure

$|I^-| = 0,714 \cdot 10^{-2}$

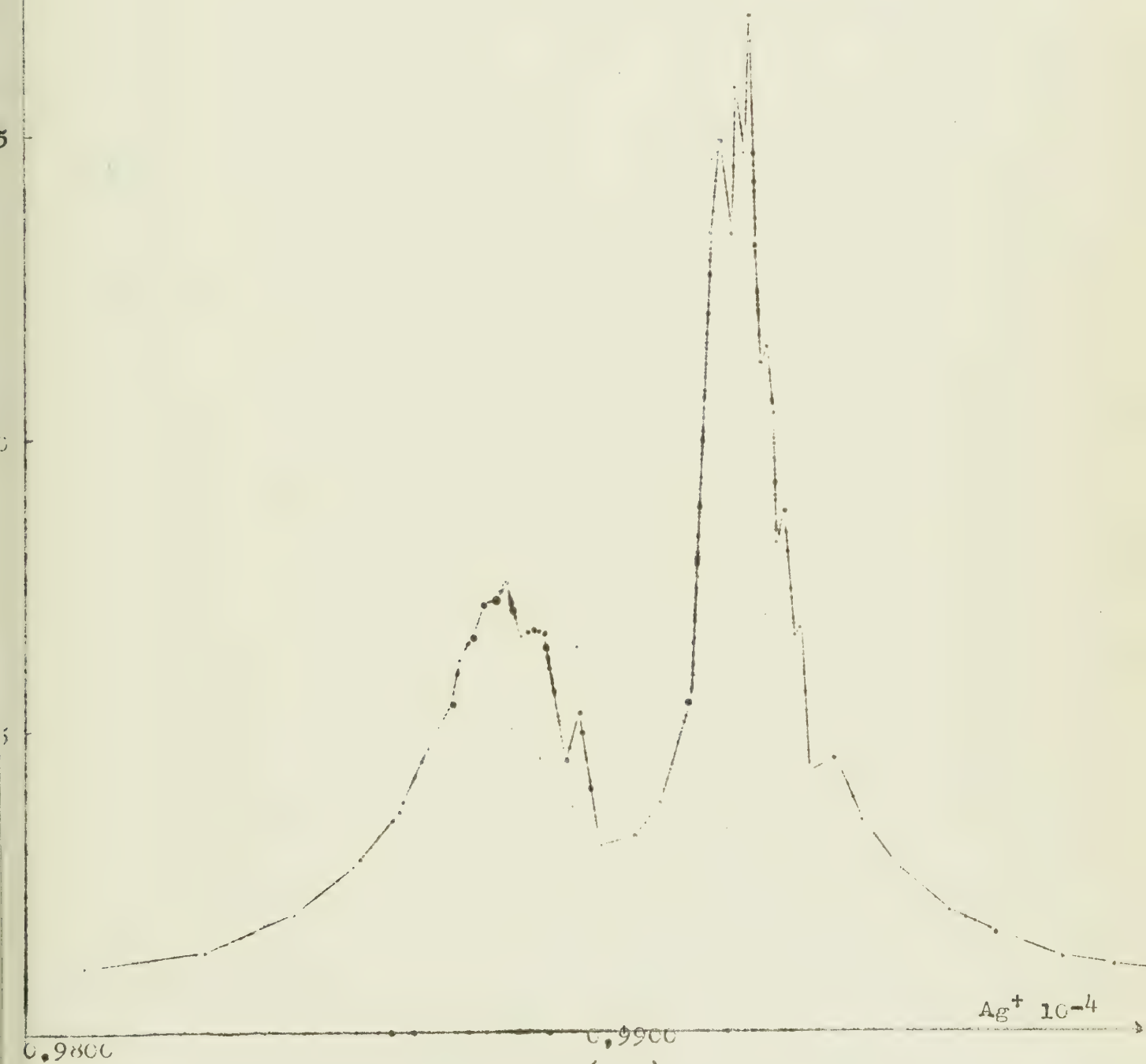


Fig. (117)

$\frac{Ag}{E} \cdot 5 \cdot 10^7$

Dosage 33

$I^- = 1 \cdot 10^{-4}$ en
 $|I^-| = 0,714 \cdot 10^{-2}$

(solution pure)

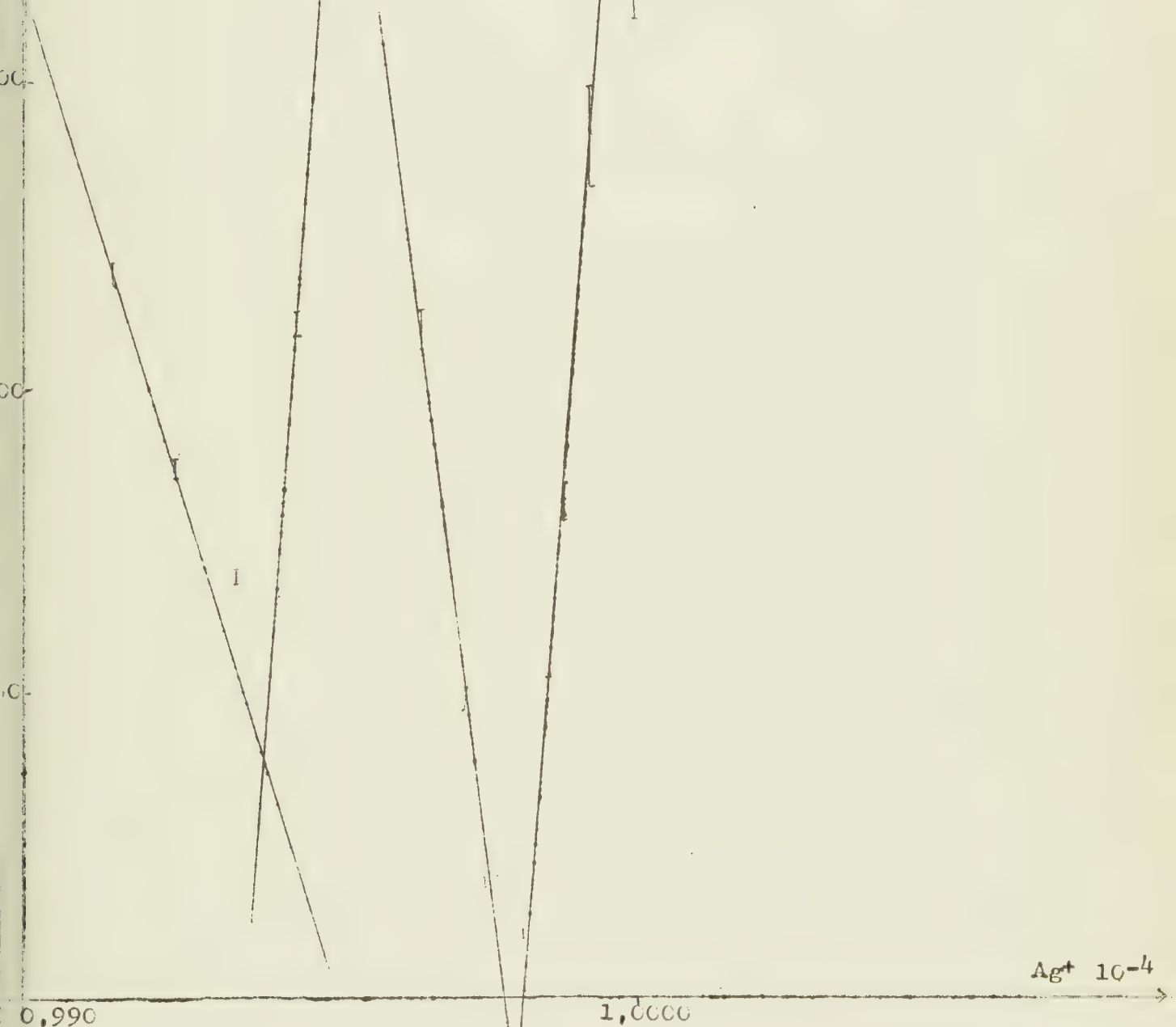


Fig. (118)

Dosage 49

(Courbe complète)

$I^- = 1,000 \cdot 10^{-4}$ en solution pure;
 $[I^-] = 0,714 \cdot 10^{-2}$

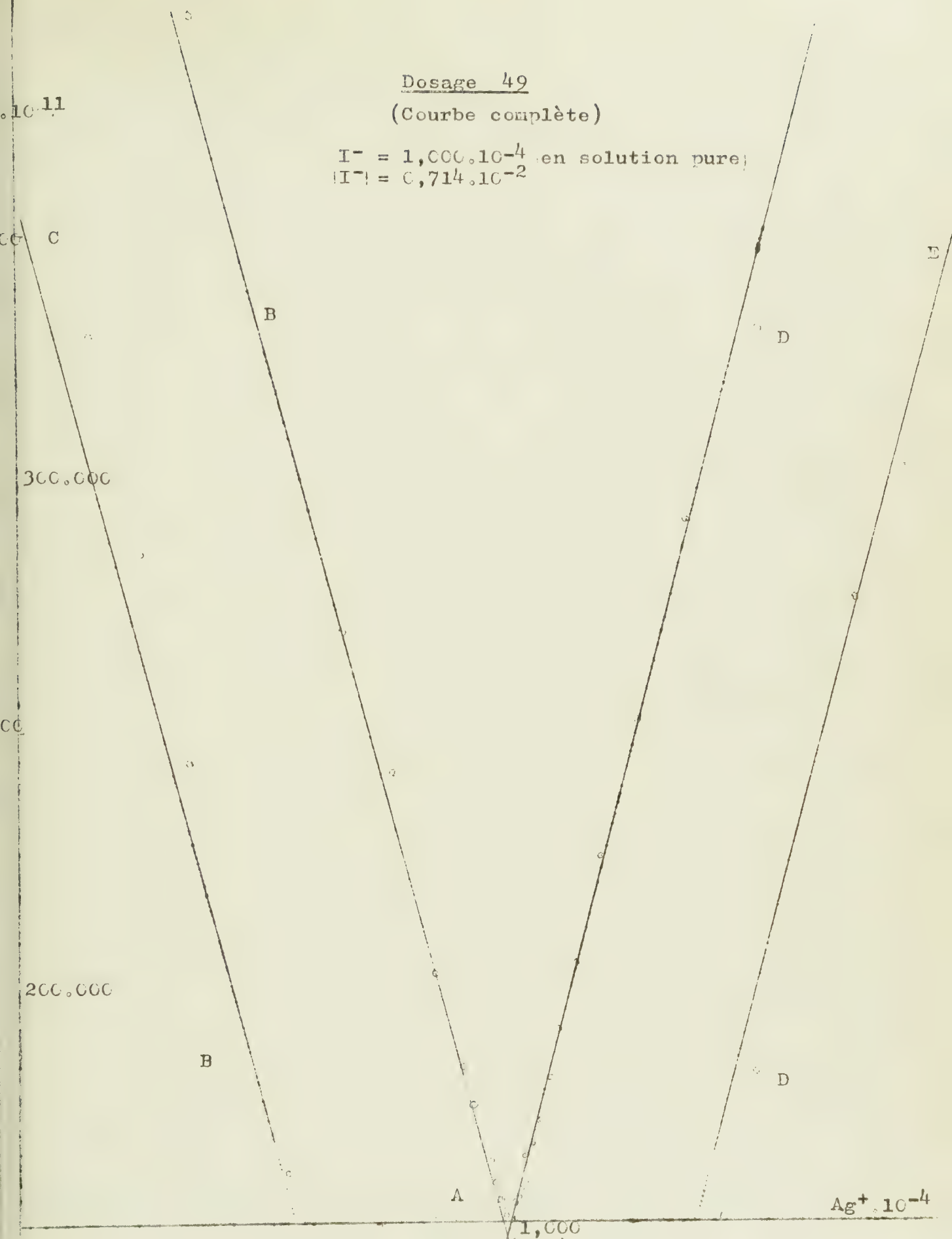


Fig. (119)

$1/y' \cdot 10^{11}$

Dosage 49

$$|I^-| = 0,714 \cdot 10^{-2}$$

$$I^- = 10^{-4}$$

0,9800

0,990

Fig. (120)

$Ag^+ \cdot 10^{-4}$

Par conséquent, il semble que l'on doive rattacher ce phénomène du dédoublement du point équivalent, à une adsorption importante des ions I^- qui cède brutalement à l'approche du point équivalent du fait de la concentration croissante des ions Ag^+ qui provoque la floculation.

4) En dehors de la zone du point équivalent, la courbe de précipitation est très régulière, et peut être parfaitement superposée à la courbe symétrique que l'on peut lui tracer par rapport à son point équivalent théorique.

Ceci est confirmé par l'étude de l'inverse de la dérivée, portant sur l'ensemble de la précipitation, tel que l'on peut le voir sur la courbe complète du dosage 49, fig. (119).

5) Les méthodes de dosage et les résultats quantitatifs:

Le dédoublement du point équivalent est un phénomène très gênant, non seulement parcequ'il peut laisser croire qu'une impureté est présente, mais surtout, dans la détermination du point équivalent, par sa répercussion sur la localisation de ce point.

En effet, un saut de potentiel de 687,7 mv devrait permettre de réaliser des dosages d'une extrême précision.

a) La méthode du potentiel équivalent repéré, PER, est utilisable en prenant comme potentiel de référence, le potentiel du deuxième point équivalent, fixé à -15 ± 5 mv près, d'après les dosages 26, 30, 33 et 49 ; étant donné la grande variation de potentiel au point équivalent, une bonne sensibilité est obtenue dans cette technique.

b) La méthode du maximum de la dérivée, MD (et md), peut être utilisée en prenant comme point équivalent valable, le deuxième point équivalent du dosage ; celui-ci permet de localiser avec précision un point équivalent quantitatif.

c) La méthode du minimum de l'inverse de la dérivée, med, donne également de bons résultats avec le deuxième point équivalent expérimental ; cette méthode est surtout intéressante si on utilise les points qui sont loin du point équivalent, comme on peut le voir dans le cas du dosage 49, fig. 119 ; puisque la courbe est parfaitement régulière, et les points utilisables de part et d'autre du point équivalent, suffisamment nombreux, pour que la détermination de la quantité d'ions I^- initialement présente, puisse se faire sans utiliser les points de la zone, si perturbée du point équivalent, la détermination de med se fait sans difficulté.

d) Enfin, la méthode du début de précipitation extrapolé, DEP, sera intéressante pour les mêmes raisons que med, la courbe de précipitation étant d'une parfaite régularité, en dehors de la zone du point équivalent.

CONCLUSIONS sur les dosages effectués sous faible force ionique, pH neutre, et pour des concentrations allant de 1.10^{-2} à 1.10^{-5} ion-gramme I^- par litre.

Les dosages 26, 30, 33 et 49, ont été caractérisés par une stabilité suffisante des potentiels, une amplitude importante de la variation de potentiel entre le début et la fin du dosage, comme le laissait prévoir le faible produit de solubilité de $I\text{Ag}$, et la concentration initiale importante en ion I^- .

Cependant, la précipitation est marquée, à l'approche du point équivalent théorique, par une floculation qui clarifie très nettement la solution mère ; puis la précipitation se poursuit jusqu'au point équivalent théorique ; en même temps, au point de floculation, les potentiels deviennent assez instables, sur une portion bien limitée de la courbe de précipitation par le dédoublement du point équivalent : ces deux points équivalents apparents ne sont pas dus à la présence d'une impureté, précipitable par les ions Ag^+ .

Ce phénomène qui se produit avec les iodures est très différent de celui rencontré avec les ions Cl^- et Br^- ; dans le cas de ces deux halogénures, la floculation ne provoquait pas de modification significative dans la courbe de dosage ; il semble que la floculation se produise, alors qu'une quantité encore importante d'ions I^- est adsorbée ; de plus, on remarquera que le phénomène se produit dans une zone bien déterminée, puisque l'on peut constater que le potentiel, au premier point équivalent, a été pratiquement identique dans les quatre dosages qui ont été étudiés ; enfin, le phénomène se déclenche brusquement, mais il est par la suite progressif, comme le montre très nettement les déformations, des courbes de la dérivée et de son inverse (dosage 49), qui donnent naissance au dédoublement du point équivalent.

En dehors de la zone du point équivalent, la courbe de précipitation est parfaitement symétrique ; aussi, si les méthodes de dosage par MD, md, MED, donnent des sensibilités très nettement inférieures à ce que laissait prévoir l'important saut de potentiel, par contre, on peut utiliser de façon satisfaisante, med, (en utilisant les points qui ne sont pas dans la zone du point équivalent), ainsi que la méthode DEP. Dans le cas de MED, et de med, tracés à partir des points de la zone du point équivalent théorique, on peut obtenir des résultats quantitatifs acceptables, en utilisant le deuxième point équivalent expérimental.

2*) Dosages effectués à la concentration initiale 10^{-4} à 10^{-5} .

On rapportera à cette concentration, l'essai de dosage 42. Ce dosage a été effectué dans les mêmes conditions de milieu

D
pour 5 minutes

Dosage par E.S.P.
 $I^- = 1.10^{-5}$ en solution pure
 $[I^-] = 0,7.10^{-3}$



Fig. (121)

que les dosages précédents, la solution ne comprenant au départ que de l'iodure de potassium dissous dans de l'eau bi-distillée.

Ce dosage n'a pu être mené à son terme, car à l'approche du point équivalent, l'évolution du potentiel était devenue telle qu'il n'était plus possible, (au point dosage) de donner une valeur significative aux potentiels relevés.

Après la fiche technique, les observations grouperont les faits qui illustrent parfaitement l'importance de la perturbation rencontrée à l'approche du point équivalent.

Dosage 42.

Prise d'essai = $126,93 \times 10^{-4}$ ion-gramme I^-
 $= (1,000 \pm 0,001) \cdot 10^{-4}$ ion-gramme I^-

Volume initial = 14 cm³

Volume au point équivalent = 15 cm³

Concentration = 9,678 mg I^- /litre

$= 0,714 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme I^- /litre

Solvants = H_2O

Ions étrangers = les ions d'électro-neutralité K^+ ,
puis NO_3^- .

Force ionique = 0,001

Température = 24°8 C

pH = 6

Observations : 1) Le précipité n'apparaît qu'à partir du point $0,800 \cdot 10^{-6}$, sous forme d'un louche à peine perceptible.

Même dans la zone du point équivalent théorique, le précipité ne se manifeste encore que sous forme d'un léger louche, sans aucune sédimentation, même après 12 heures d'attente.

2) Bien que les potentiels des premiers points de la courbe fussent stables, (ainsi, il a été noté comme stables les potentiels de -123,2 mv, -117 mv et -113,7 mv, qui correspondent aux points 0, 0,100 et $0,200 \cdot 10^{-6}$ Ag^+), tous les potentiels qui furent notés par la suite, varièrent de façon importante ; ainsi :

Ag^+	Potentiel initial à l'arrêt de l'agitation	Variation de potentiel après 5' de repos	Potentiel pour une nouvelle agitation
$0,300 \cdot 10^{-6}$	-96,6 mv	-15,7 mv	-91,3
$0,500 \cdot 10^{-6}$	-86,3 mv	-16,4 mv	
$0,600 \cdot 10^{-6}$	-80,8 mv	-14,7 mv	-81,8
$0,700 \cdot 10^{-6}$	-74,7 mv	- 8,5 mv	-76,2
$0,800 \cdot 10^{-6}$	-66,0 mv	- 8,0 mv	-77,3

Ag ⁺	Potentiel initial à l'arrêt de l'agitation	Variation de potentiel après 5' de repos	Potentiel pour une nouvelle agitation
0,900.10 ⁻⁶	-49,8 mv	-7,0 mv	-51,6
0,925.10 ⁻⁶	-45,6 mv	-6,0 mv	-46,6
0,950.10 ⁻⁶	-39,8 mv	-6,0 mv	-39,2
0,975.10 ⁻⁶	-28,8 mv	-5,7 mv	-27,3
1,000.10 ⁻⁶	-12,2 mv	-6,7 mv	-10,6
1,025.10 ⁻⁶	+20,2 mv	+2,2 mv	+22,8
1,050.10 ⁻⁶	+100 mv		
1,075.10 ⁻⁶	non mesuré	+205,6 mv	
1,100.10 ⁻⁶	non mesuré		+147,3

Pour le point 1,000.10⁻⁶, on doit ajouter qu'après 12 minutes de repos, le potentiel s'élève peu à peu, de lui-même.

Pour 1,025.10⁻⁶, le potentiel remonte à partir de 11 minutes d'attente.

Pour 1,0150.10⁻⁶, le potentiel s'élève peu à peu de la valeur +100 mv et atteint +174,2 mv au bout de 16 minutes, puis s'abaisse progressivement, atteignant +49,5 mv au bout de 12 heures ; le précipité, à ce moment là, apparaît toujours sous la forme d'un léger louche, sans aucune trace de sédimentation ; par agitation, le potentiel ne remonte alors qu'à +53,7, pour retomber à 51,4 au bout de 20 minutes ; par arrêt d'agitation le potentiel reprend la valeur +49,7 mv au bout de 5'.

Pour 1,075.10⁻⁶, le potentiel qui est de +205,6 mv, après 7 minutes de repos, atteint +53,9 mv au bout de 4 heures.

Enfin, pour 1,100.10⁻⁶ Ag⁺, le potentiel qui est +204,5 mv au bout de 2' 30", diminue régulièrement, que le repos soit, ou non interrompu par des périodes d'agitation ; le potentiel atteint +128,8 mv au bout de 40 minutes.

Il résulte de ces observations, qu'avant le point équivalent, les potentiels diminuent peu à peu, mais de moins en moins, comme le point équivalent est plus proche ; par agitation on retrouve un potentiel fort voisin du potentiel initial ; il y a donc un potentiel déterminé en phase d'agitation, et un potentiel limite en phase repos.

A partir du point équivalent, les potentiels montent peu à peu, puis s'abaissent progressivement ; par agitation, on retrouve à nouveau un potentiel voisin du potentiel initial.

Mais à partir de 1,075.10⁻⁶, les potentiels diminuent progressivement, de façon considérable, et

l'agitation n'influence plus l'évolution du potentiel ; le précipité semble dès lors évoluer de façon irréversible.

3) La courbe de précipitation peut-être tracée jusqu'à l'approche du point équivalent ; mais elle ne peut être poursuivie par la suite, puisqu'en attendant suffisamment, les potentiels peuvent varier de 100 mV pour le point $1,0150 \cdot 10^{-6}$ Ag⁺, 150 mV pour $1,075 \cdot 10^{-6}$, 70 mV pour le point $1,100 \cdot 10^{-6}$.

En conséquence le dosage a dû être interrompu.

4) Les méthodes de dosage classique ne peuvent être utilisées dans de pareilles conditions ; cependant la méthode du DEP doit être utilisable puisque les potentiels des tous premiers points du dosage sont très stables ; enfin, en se basant sur l'évolution des potentiels, en chaque point de la courbe, on peut remarquer que les potentiels évoluent, en s'abaissant, avant le point équivalent ; mais ils s'élèvent nettement pour les premiers points de la courbe situés après le point équivalent : la localisation du point de transition entre les deux zones, est déterminable avec une bonne précision ; ainsi par interpolation entre la valeur -6,7 mV correspondant au point $1,000 \cdot 10^{-6}$ et la valeur +2,2 mV pour le point $1,025 \cdot 10^{-6}$, on détermine, fig. (121), le point $1,035 \cdot 10^{-6}$, avec comme limites 1,030 et $1,040 \cdot 10^{-6}$; la sensibilité est donc de 0,5 %, et la précision de 3 à 4 %. Cette nouvelle technique de dosage sera représentée par le sigle ESP, méthode par étude de "l'Evolution Spontanée des Potentiels".

CONCLUSIONS sur les dosages effectués à des concentrations 10^{-5} (comprises entre $1 \cdot 10^{-5}$ et $1 \cdot 10^{-4}$).

On notera que le précipité n'apparaît visuellement que tardivement, que si les premiers potentiels de la courbe sont très stables, les potentiels des points suivants ont évolué de façon importante, selon trois modes différents :

1°) Avant le point équivalent, et après la zone de stabilité, les potentiels diminuent peu à peu en phase repos, et d'autant moins, que le point équivalent est plus proche ; par agitation on retrouve le potentiel initial ; il est donc possible de déterminer ces valeurs, potentiel repos et potentiel agitation, avec précision.

2°) Les premiers points après le point équivalent théorique, révèlent par contre des potentiels qui commencent par s'élever peu à peu en phase repos, avant de décroître à leur tour ; par la suite, une agitation permet de retrouver une valeur plus élevée, sans que cela soit le potentiel initial.

3°) Enfin, on atteint des points dont les potentiels après être passés par des valeurs très élevées, diminuent de façon très importante, sans être influencés par l'agitation : la solution.

La courbe de précipitation peut être cependant tracée jusqu'au point équivalent, mais à partir de ce point, l'évolution des potentiels est si importante que le tracé de la courbe ne peut être poursuivi.

Enfin, la plupart des méthodes de dosages ne peuvent être utilisées ; on pourra cependant obtenir des résultats variables en utilisant, soit la méthode du début de précipitation extrapolé, DEP, soit une méthode basée sur le sens d'évolution des potentiels en chaque point de la courbe, ESP.

CONCLUSIONS SUR LES DOSAGES EFFECTUES SOUS FAIBLE FORCE IONIQUE ET A pH NEUTRE.

On doit nettement différencier les dosages qui sont effectués à une concentration supérieure à 1.10^{-3} de ceux que l'on peut réaliser à des concentrations inférieures :

1°) Dans le cas des dosages de concentration supérieure à 1.10^{-3} , les potentiels sont en général stables, la précipitation apparaît très nettement dans la solution ; il y a floculation à l'approche du point équivalent, mais la précipitation ne se termine qu'au point équivalent théorique, la solution se troublant à nouveau entre le point de floculation et le point équivalent théorique.

Il apparaît dans ces dosages un dédoublement du point équivalent, les deux points étant séparés par le point de floculation.

Quant aux méthodes de dosage, on ne peut utiliser des méthodes telles que MD, md et MED ; par contre on peut employer avec satisfaction med ainsi que DEP.

2°) Dans le cas des dosages à concentration inférieure à 1.10^{-4} , les potentiels évoluent de façon importante : avant le point équivalent, cette évolution est réversible sous l'effet de l'agitation ; pour les premiers points qui suivent le point équivalent, les potentiels passent d'abord en phase repos par un maximum ; l'agitation permet de retrouver des potentiels voisins des potentiels initiaux ; enfin, pour les points suivants, les variations de potentiels sont très importantes et ne sont plus influençables par l'agitation.

Le précipité est à peine visible et ne présente aucune tendance à la sédimentation.

Enfin, comme la courbe de précipitation ne peut plus être tracée valablement à partir de la zone du point équivalent, les méthodes classiques de dosage ne sont pas utilisables ; mais on peut recourir aux méthodes du DEP, ou encore à une méthode utilisant l'instabilité même du potentiel en chaque point de la courbe, dont la caractéristique est différente selon que l'on considère les points situés avant le point équivalent théorique, au point équivalent, ou après ce point.

FINALEMENT, en solution pure, les dosages de l'ion I^- n'est possible que pour des concentrations supérieures à 1.10^{-4} ; en dessous de cette concentration, on devra faire appel à des méthodes non orthodoxes telles que les méthodes par DEP ou ESP.

II°) DOSAGES EFFECTUES A FORCE IONIQUE ELEVEE ET EN MILIEU $SO_4H_2N/10$.

En milieu $SO_4H_2N/10$, les dosages qui ont été effectués appartiennent à l'un des deux groupes suivants :

1°) Dosages effectués à la concentration initiale 1.10^{-3} , avec étude du dosage I^- par Ag^+ et du dosage inverse, Ag^+ par I^- .

2°) Dosages effectués à la concentration 1.10^{-4} , dans des conditions variables d'agitation et de repos avant mesure définitive du potentiel.

1°) Dosages effectués à la concentration 1.10^{-3} .

Le dosage I^- par Ag^+ étudié ci-dessous, est le dosage 83 ; le dosage inverse est le dosage 84.

Ces deux dosages seront d'abord étudiés isolément, afin de mettre en évidence l'influence de l'adjonction de SO_4H_2 sur la stabilité des potentiels, la forme des courbes de précipitation, les techniques de dosage basées sur les potentiels repérés, la dérivée ou l'inverse de la dérivée.

Puis, on comparera entre eux les deux dosages, afin de rechercher s'il est préférable, lorsque l'on a le choix, d'effectuer le dosage I^- par Ag^+ , ou le dosage inverse Ag^+ par I^- .

a) Dosage I^- par Ag^+ : Dosage 83

Prise d'essai = 1,228 mg

= $0,9680.10^{-5}$ ion-gramme I^-

Volume initial = 10 cm³

Volume au point équivalent = 11 cm³

mv

x x x x x Dosage 83

o o o o Dosage 84

Dosage 83 $I^- = 0,968.10^{-5}$ ion-gramme en solution SO_4H_2
 $|I^-| = 0,968.10^{-3}$

Dosage 84 $Ag^+ = 1,033.10^{-5}$ ion-gramme en solution SO_4H_2
 $|Ag^+| = 1,033.10^{-3}$

B

E

C

D

Dosage 33 et 84

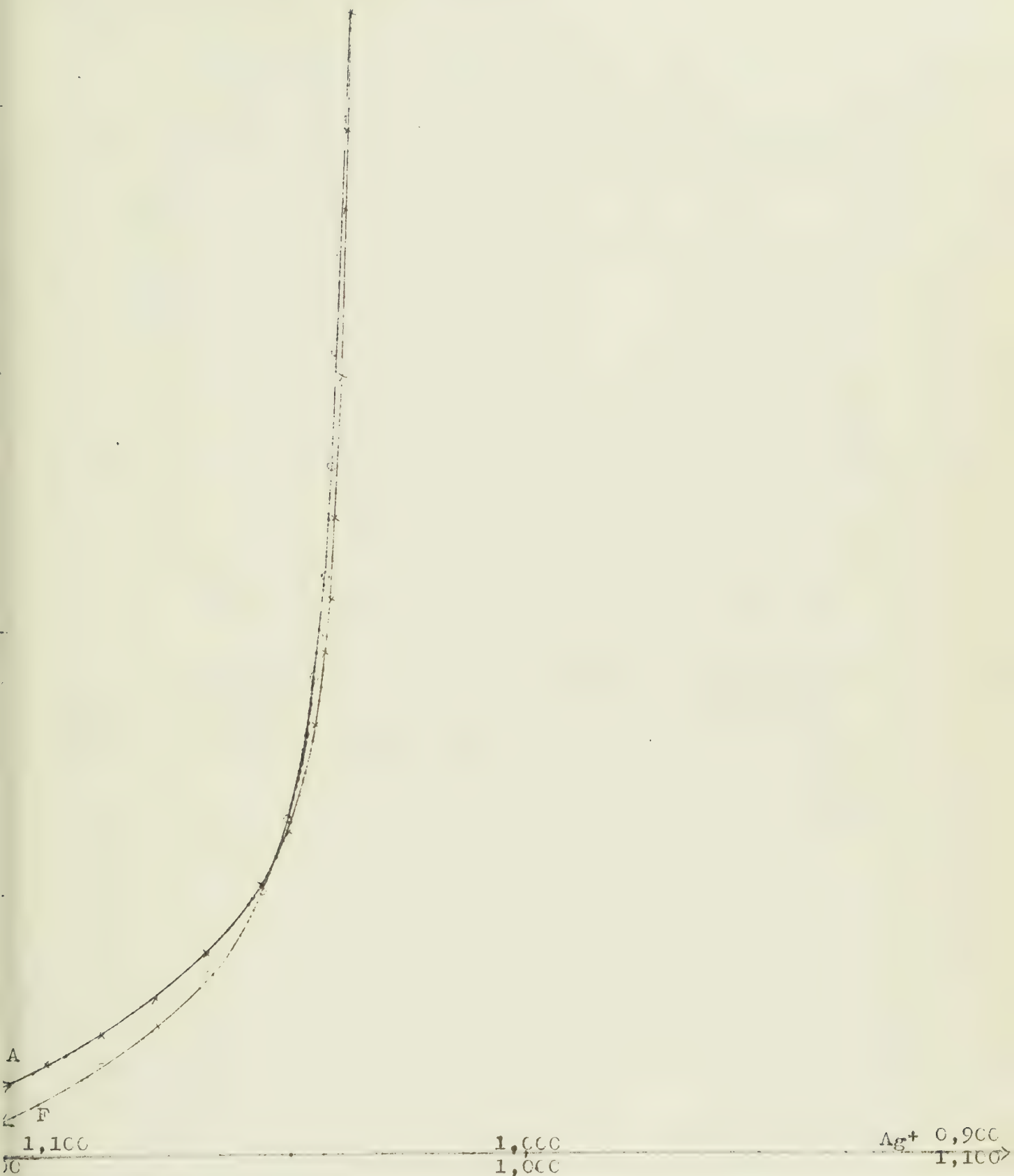


Fig. (122)

Concentration initiale = 1.10^{-3} ion-gramme I^-
 Solvants = H_2O
 Ions étrangers = $SO_4H_2N/10$
 Force ionique = 0,25
 pH =
 Température = $23^{\circ}C$
 Potentiels au voisinage du point équivalent

$Ag^{+}10^{-5}$	E mv	$(\delta E / \delta Ag)10^{-8}$	$(\Delta Ag / \Delta E)10^{+1}$
0,960	+117,1		
0,962	+104,1	6,5	154
0,963	+ 93,3	10,8	92,5
0,964	+ 78,0	15,3	65,4
0,965	+ 51,0	27,0	37,0
0,966	+ 19,2	31,8	31,35
0,967	+ 17,3	36,5	27,4
0,968	+ 63,4	46,1	21,7
0,969	+111,7	47,7	21,0
0,970	+140,8	29,1	34,2
0,971	+154,6	13,8	72,5
0,972	+162,6	8,0	125
0,973	+169,1	6,5	154
0,974	+173,8	4,7	213
0,975	+177,8	4,0	250
0,976	+182,0	3,2	370

Résultats : MD = md = $0,9685.10^{-5}$ ion-gramme Ag^{+}
 MED = $0,9685.10^{-5}$
 med = $0,9675.10^{-5}$

Observations : I) Stabilité des potentiels. Le potentiel initial est très stable. Les observations suivantes ne commencent qu'à partir de $0,900.10^{-5}$, la précipitation ayant été menée rapidement jusqu'à ce point. Les potentiels sont alors stables jusqu'au point $0,960.10^{-5}$.

A $0,962.10^{-5}$, la dérive de potentiel est de 0,4 mv par minute.

0,963. 10^{-5} , la dérive est de 0,1 mv par minute

0,964. 10^{-5} , " " " "

0,1 mv " "

0,965. 10^{-5} , " " " "

0,7 mv " "

0,966. 10^{-5} , " " " "

0,2 mv " "

0,967. 10^{-5} , " " " "

0,16 mv " "

0,968. 10^{-5} , " " " "

0,3 mv " "

0,969. 10^{-5} , " " " "

0,6 mv " "

$\frac{E}{Ag} \cdot 10^{-3}$

Courbes des dérivées.

--- Dosage 83
 --- Dosage 84

Dosage 83 $|I^-| = 0,963 \cdot 10^{-3}$
 Dosage 84 $|Ag^+| = 1,033 \cdot 10^{-3}$

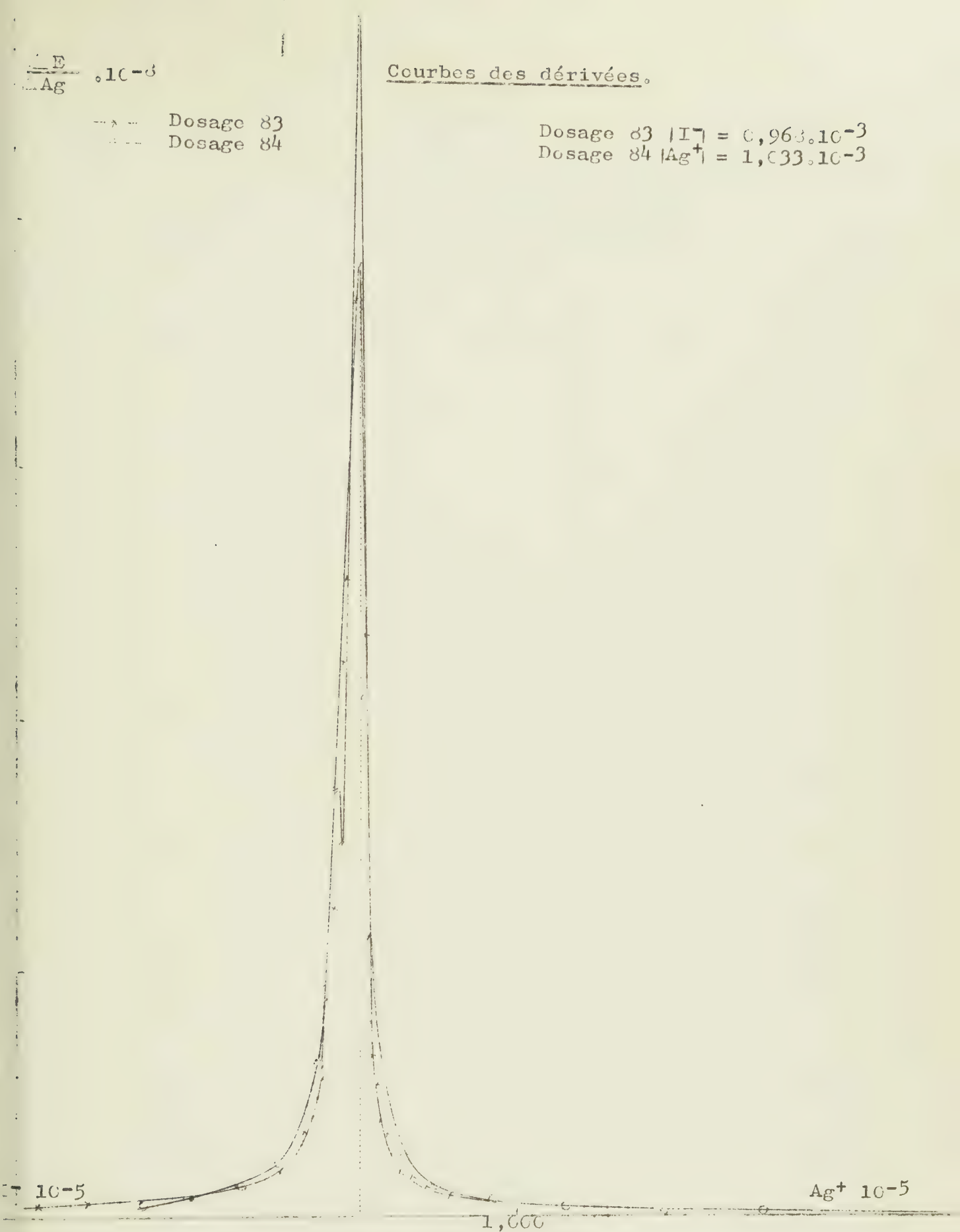


Fig. (123) (126)

$\frac{\Delta A_g}{\Delta E} \cdot 10^{11}$

Dosage 33

Courbe de l'inverse de la dérivée
Environs immédiats du point équivalent

$I^- = 1 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme

$I^- = 1 \cdot 10^{-5}$ ion-gramme

Solvant = SO_4H_2 N/10

0,900 1000 $Ag^+ 10^{-5}$

Fig. (124)

y'.10¹¹

Dosage 83

Courbe de l'inverse de la dérivée
Zone du point équivalent

$$[I^-] = 1.10^{-3}$$

$$I^- = 1.10^{-5}$$

Solvant = SC_4H_2 N/10

CC

0,930

1.000

$Ag^+ 10^{-5}$

Fig. (125)

-541-

A $0,970 \cdot 10^{-5}$, les potentiels sont à nouveau très stables, ainsi que pour les points suivants, jusqu'en fin de dosage, au point $1,100 \cdot 10^{-5}$. Notons que les dérivées ont été calculées après 2 minutes d'agitation, suivies de 5 minutes de repos.

Donc, SO_4H_2 , stabilise fortement les potentiels, sauf dans une zone restreinte, qui précède le point équivalent, et où la dérive peut atteindre 0,7 mv par minute.

2) Nature du précipité. On remarque d'abord qu'il apparaît rapidement, à l'immersion de l'électrode d'argent, dans la solution d'iodure, un jaunissement de l'électrode, qui correspond très probablement, à la formation d'un léger précipité d'iodure d'argent ~~sur l'électrode~~.

Au point $0,900 \cdot 10^{-5}$, qui correspond à la première addition de NO_3Ag , le précipité formé est très lâche et floccule peu à peu ; au point $0,966 \cdot 10^{-5}$ le liquide surnageant est limpide.

Par conséquent, l'addition de SO_4H_2 , bien que stabilisant les potentiels, ne permet pas d'obtenir un précipité fin et bien dispersé.

3) La courbe de précipitation. Elle est reproduite sur la fig. (122) : cette courbe est régulière.

Des renseignements plus précis sont obtenus par l'étude de la courbe de la dérivée et par celle de l'inverse de la dérivée. La courbe de la dérivée, fig. (123), montre que la symétrie n'est pas parfaite dans la zone du point équivalent, la pente de la courbe en excès Ag^+ étant beaucoup plus rapide qu'en excès Cl^- : ce même phénomène est visible sur la courbe de l'inverse de la dérivée, portant également sur les points voisins du point équivalent, fig. (124).

Par contre, si l'on considère la fig. (125), qui porte sur l'ensemble des points de la courbe, nous voyons que l'inverse de la dérivée révèle que la courbe de précipitation est sensiblement symétrique pour les points plus éloignés du point équivalent.

Donc, SO_4H_2 , permet de faire disparaître presque complètement, le phénomène de dédoublement du point équivalent, qui avait été observé pour les dosages effectués à une même concentration en I^- , mais en solution pure ; il ne reste de ce phénomène que cette très légère asymétrie de la courbe de précipitation, et qui porte sur la zone précédant immédiatement le point équivalent.

4) Les résultats obtenus par les différentes méthodes, MD, md, MED, med, sont très voisins, ce qui souligne la bonne symétrie de l'ensemble de la courbe de précipitation, et montre, tout au moins à cette concentration initiale de $1 \cdot 10^{-3}$, que la légère asymétrie observée juste avant le point équivalent, est un phénomène relativement peu important.

Quant à la précision du dosage, les résultats quantitatifs obtenus sont satisfaisants.

CONCLUSIONS sur le dosage direct I^- par Ag^+ , à la concentration initiale de l'ordre de 1.10^{-3} .

On soulignera la stabilisation des potentiels, sauf dans la zone qui précède immédiatement le point équivalent, sans cependant que le précipité ne soit obtenu à l'état fin et bien dispersé ; la courbe de précipitation est très régulière, sauf dans la zone qui précède immédiatement le point équivalent, zone qui correspond à une certaine instabilité des potentiels ; enfin les différentes méthodes utilisées ont été très satisfaisantes.

Si l'on compare ce dosage avec les dosages 26, 30, 33 et 49, réalisés à la concentration 7.10^{-3} , l'addition de SO_4H_2 à la concentration N/10, a stabilisé les potentiels, assez stables seulement en solution pure ; elle a supprimé l'important dédoublement du point équivalent, qui n'est rappelé que par une très légère asymétrie de la courbe de précipitation, et immédiatement avant le point équivalent.

Il en résulte que la courbe de précipitation est régulière, et que les différentes méthodes de dosage peuvent être utilisées avec une plus grande précision que pour les dosages effectués en solution pure : ces dosages auront ainsi la sensibilité et la précision correspondant au saut important du potentiel, entre le début et la fin du dosage.

b) Dosage Ag^+ par I^- : Dosage 84.

Prise d'essai = 1,079 mg
 = $1,033.10^{-5}$ ion-gramme Ag^+
 Volume initial = 10 cc3
 Volume au point équivalent = 11 cc3
 Concentration initiale = $1,033.10^{-3}$ N
 Solvants = H_2O
 Ions étrangers = $SO_4H_2N/10$
 Force ionique = 0,25
 pH =
 Température = $23^{\circ}20$
 Potentiels au voisinage du point équivalent.

$I^- 10^{-5}$	E mv	ΔE mv	$(\Delta E / \Delta Ag^+)$. 10^{-5}	$(\Delta Ag^+ / \Delta E)$. 10^5
1,000	+219,0	13,0	0,65	
1 010	+208,9	10,1	1,01	0,990
1,020	+192,3	6,6	0,66	1,51
1,025	+177,3	15,0	3,0	0,333
1,030	+143,2	34,1	6,82	0,146

$\text{Ag}^+ 10^{-11}$
E

Dosage 34

Courbe de l'inverse
de la dérivée
Zone du point
équivalent

$[\text{Ag}^+] = 1,033 \cdot 10^{-3}$

$\text{Ag}^+ = 1,033 \cdot 10^{-5}$

Solvant = SO_4H_2 N/10

2000

1000

500

$\text{Ag}^+ 10^{-5}$

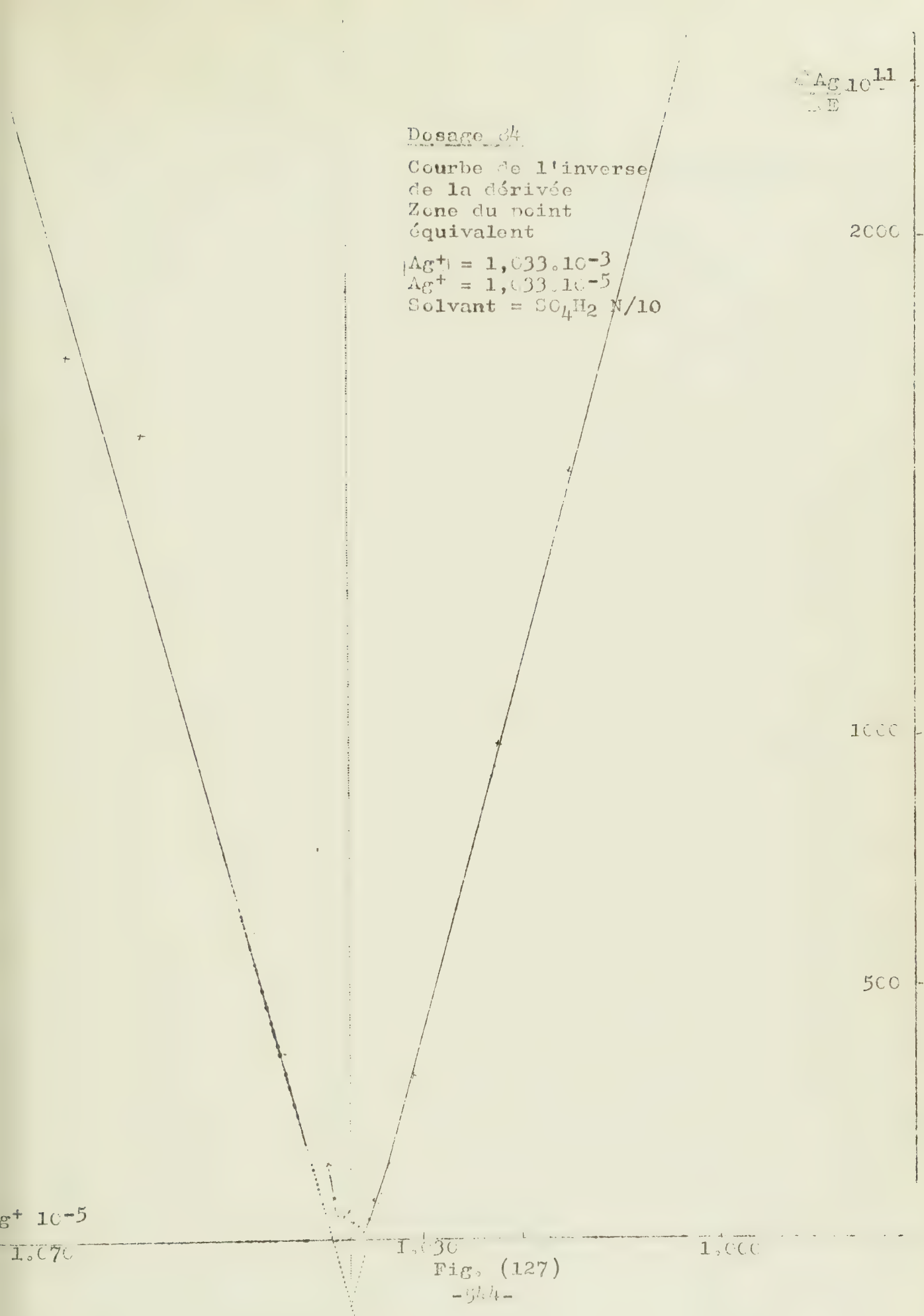
1,070

1,030

1,000

Fig. (127)

-544-



$$\frac{dAg}{dE} \cdot 10^{-11}$$

Dosage 84

Courbe de l'inverse de la dérivée
Environns immédiats du point
équivalent

$$Ag^{+1} = 1,033 \cdot 10^{-3}$$

$$Ag^{+} = 1,033 \cdot 10^{-5}$$

Solvant = SO_4H_2 N/10

400

300

200

100

10^{-5}

1.100

1.000

Fig. (128)

-545-

$I^- 10^{-5}$	$E \text{ mv}$	$\Delta E \text{ mv}$	$(\frac{\partial E}{\partial Ag}) \cdot 10^{-5}$	$(\frac{\partial Ag}{\partial E}) \cdot 10^+$
1,031	+130,0	13,2	13,2	0,0757
1,032	+103,9	26,1	26,1	0,0383
1,033	+ 42,8	61,1	61,1	0,0163
1,034	- 2	44,8	44,8	0,0223
1,035	- 28	26,0	26,0	0,0384
1,036	- 46,6	18,6	18,6	0,0537
1,037	- 68,3	21,7	21,7	0,0460
1,038	- 89,4	21,1	21,1	0,0474
1,039	-100,9	11,5	11,5	0,0869
1,040	-108,7	7,8	7,8	0,1530

Résultats : $ED = md = 1,0325 \cdot 10^{-5}$ ion-gramme I^-
 $EDD = 1,0325 \cdot 10^{-5}$
 $med = 1,034 \cdot 10^{-5}$

Observations : I) Le potentiel initial (le milieu est alors constitué par une solution d'ions Ag^+ , sans trace d'halogénures) est très stable.

La précipitation a été conduite rapidement jusqu'au point $0,900 \cdot 10^{-5}$, les observations faites ensuite sur la stabilité des potentiels ont montré que ceux-ci étaient très stables jusqu'au point $1,031 \cdot 10^{-5}$ correspondant au potentiel -130 mv.

Les potentiels suivants entre les points $1,032 \cdot 10^{-5}$ et $1,035 \cdot 10^{-5}$ sont instables, et les dérivées de potentiels mesurées après 2 minutes d'agitation et 5 minutes de repos, sont les suivantes :

A $1,032 \cdot 10^{-5}$, la dérive de potentiel est de 1,54 mv/minute
 $1,033 \cdot 10^{-5}$, " " " " " " 7 mv/minute
 $1,034 \cdot 10^{-5}$, " " " " " " 7,4 mv/minute
 $1,035 \cdot 10^{-5}$, " " " " " " 4 mv/minute

La dérive des potentiels est donc très importante dans cette zone.

Cette zone dépassée, les potentiels sont ensuite stabilisés au moins à 0,1 mv près, après les 5 minutes de repos.

Donc, dans ce dosage, les potentiels se caractérisent par une zone très limitée de forte instabilité, encadrée par deux zones de stabilité couvrant tout le reste du dosage.

2) Le précipité, au point $0,900 \cdot 10^{-5}$, deuxième point du dosage, a été colloïdal, puis a flocculé brutalement.

Donc, SO_4H_2 , bien que se trouvant à la concentration N/10, n'a pas permis d'obtenir une précipitation progressive, conduisant à un précipité terminal fin et bien dispersé, caractérisant une précipitation idéale.

3) La courbe de précipitation est régulière ; elle est représentée sur la fig. (122) en même temps que la courbe de précipitation du dosage direct, le dosage 83.

La courbe de la dérivée est représentée sur la fig. (126) ; pour faciliter la comparaison avec la courbe correspondante du dosage 83, l'abscisse représentant les quantités d'ions I^- , est tracée de droite à gauche, et par conséquent la partie de la courbe à gauche du point équivalent est en excès d'ions I^+ .

D'après cette courbe de la dérivée, on remarque un accident juste après le point équivalent dans la zone I^+ , qui n'est plus qu'un rappel minime du phénomène observé dans le dosage des ions I^- en solution pure ; ce phénomène n'est donc pas totalement supprimé par la présence de $SO_4H_2N/10$.

Si l'on considère maintenant la courbe de l'inverse de la dérivée, fig. (128), ce même phénomène est également visible ; de plus cette courbe montre qu'en dehors de la zone même du point équivalent la courbe de précipitation est symétrique. Il en est de même sur la figure (128), à plus grande échelle.

4) Les résultats obtenus selon les différentes méthodes utilisées, MD, LD, MED, LEC, donnent des résultats très voisins, confirmant la bonne symétrie de la courbe de précipitation ; ces résultats sont quantitativement satisfaisants.

CONCLUSIONS sur le dosage inverse Ag^+ par I^- , à la concentration initiale de l'ordre de 1.10^{-3} .

Les potentiels sont stables, sauf dans la zone même du point équivalent, tout en ayant un précipité par floculation ; la courbe de précipitation est très régulière, mais dans la zone du point équivalent, en excès d'ions I^+ , on note un accident dans la courbe, qui rappelle le phénomène de dédoublement du point équivalent, rencontré dans le dosage des ions I^- en solution pure ; mais, l'addition de SO_4H_2 à la concentration N/10, a considérablement stabilisé les potentiels, relativement aux dosages en solution pure, et réduit le phénomène du dédoublement du point équivalent.

Comme la courbe est régulière, les différentes méthodes peuvent être utilisées en donnant le maximum de précision que laissait prévoir l'important saut de potentiel entre le début et la fin du dosage.

COMPARAISON DU DOSAGE DIRECT (83) ET DU DOSAGE INDIRECT (84).

Cette comparaison peut-être faite, sur les zones de stabilité des potentiels, sur la forme des courbes de précipitation et des courbes qui en sont déduites (courbes de la

dérivée et courbes de l'inverse de la dérivée) ; enfin, on confrontera les résultats obtenus quantitativement selon les différentes méthodes utilisées.

1°) Les précipitations ont été amenées d'emblée au 9/10^e du point équivalent ; il y a floculation dans les deux cas, mais dans le dosage inverse, le précipité est d'abord colloïdal avant de flocculer brutalement, tandis que dans le dosage direct, le précipité très lâche floccule peu à peu sous l'action de l'agitation.

Au point équivalent, le précipité, dans le cas du dosage direct (83), est plus fin que dans le dosage inverse.

En fin de dosage, il a été noté pour le dosage inverse, que le précipité semblait être constitué de grains de tailles très différentes.

Bien qu'aucun des précipités n'ait évolué de façon idéale sous l'action de SO_4H_2 , le dosage direct semble préférable au dosage inverse.

2°) Dans le cas du dosage direct (83), la zone instable pour le potentiel est comprise entre -117,1 mv et +140,8 mv, et dans le dosage inverse, cette zone d'instabilité est comprise entre -136,3 mv et +130,0 mv.

Dans les deux dosages, la zone d'instabilité couvre donc une zone d'environ 260 mv ; cette zone est située en excès d'ions I^- et correspond, par conséquent, à la zone où il avait été noté, pour le dosage des iodures, en solution pure, et en concentration élevée, un dédoublement du point équivalent.

La dérive des potentiels, dans la zone d'instabilité, est plus forte dans le cas du dosage inverse (84) que dans le cas du dosage direct ; cette dérive plus importante correspond sur la courbe de la dérivée et de l'inverse de la dérivée au léger dédoublement du point équivalent.

Donc, bien que la zone d'instabilité soit de la même étendue pour les deux dosages, et comprise entre les mêmes potentiels, dans la zone d'instabilité, l'action favorable de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$ est beaucoup plus manifeste dans le cas du dosage direct (83).

3°) Si l'on compare maintenant directement entre elles les courbes de précipitation, les deux courbes sont très voisines ou superposables dans la zone en excès d'ions Ag^+ ; par contre on observera, dans la zone en excès d'ions I^- , un recouplement des deux courbes.

the following: (1) the fact that the
the following: (1) the fact that the

the following: (1) the fact that the
the following: (1) the fact that the

the following: (1) the fact that the
the following: (1) the fact that the

the following: (1) the fact that the
the following: (1) the fact that the

the following: (1) the fact that the
the following: (1) the fact that the

the following: (1) the fact that the
the following: (1) the fact that the

the following: (1) the fact that the
the following: (1) the fact that the

the following: (1) the fact that the
the following: (1) the fact that the

the following: (1) the fact that the
the following: (1) the fact that the

the following: (1) the fact that the
the following: (1) the fact that the

La comparaison des dérivées montre que la variation de potentiel est légèrement plus importante dans le cas du dosage inverse (84), mais cela provient du phénomène, discret, de dédoublement du point équivalent ; mais l'allure des deux courbes est semblable.

Si l'on compare, maintenant, les inverses des dérivées, dans la zone du point équivalent, on remarque que :

a) la dissymétrie au minimum même de la courbe 83, correspond sur la courbe 84, à une irrégularité de cette courbe qui remonte légèrement, avant de tendre à nouveau vers son minimum.

b) si la pente de l'inverse de la dérivée est la même en excès d'ions I^- , elle est différente, par contre, dans la zone en excès d'ions Ag^+ , la courbe 84 étant la plus symétrique.

Quant aux courbes des inverses des dérivées, tracées sur l'ensemble des points des dosages, les pentes de la courbe de l'inverse de la dérivée sont les mêmes de part et d'autre du point équivalent pour les dosages 83 et 84, et l'ensemble des courbes des inverses de dérivées est donc symétrique.

Par conséquent, en dehors de la zone du point équivalent, les deux courbes de précipitation sont très voisines. Dans la zone du point équivalent, le dosage 83 montre un minimum asymétrique, sans dédoublement du point équivalent ; par contre dans le dosage 84, il y a un très léger dédoublement du point équivalent, ce qui ne gêne pas les dosages ; par contre, la courbe de l'inverse de la dérivée montre que la symétrie de la courbe 84, en dehors du phénomène remarqué est supérieure à celle de la courbe 83 ; comme si le phénomène qui s'était manifesté brusquement dans le dosage 84, s'était réparti discrètement sur toute la zone du point équivalent dans le cas du dosage 83.

Cependant, étant donné que le dédoublement du point équivalent, même très limité, est un phénomène gênant, le dosage direct devra être préféré.

4*) Les différentes méthodes de dosages utilisées sont aussi satisfaisantes dans le dosage direct que dans le dosage indirect, et Md, MD, MED, Med, donnent des résultats fort voisins.

Cependant, le léger dédoublement du point équivalent, dans le dosage inverse, risque d'être plus gênant pour des concentrations moins élevées, si bien que l'on doit finalement recommander le dosage direct I^- par Ag^+ , (ou dosage inverse Ag^+ par I^-).

CONCLUSIONS SUR LES DOSAGES EFFECTUES A LA CONCENTRATION
 1.10^{-3} et en milieu $SO_4H_2N/10$.

1°) Relativement à des dosages équivalents, effectués en solution pure, il a été observé que SO_4H_2 stabilise considérablement les potentiels, sauf dans une zone très limitée située par rapport au point équivalent dans la zone en excès d'ions I^- ; en même temps, sur les courbes de précipitation qui sont très régulières, on n'observe plus l'important dédoublement du point équivalent qui avait caractérisé les dosages en solution pure : il ne reste de ce phénomène, dans le dosage direct, qu'une légère asymétrie de la courbe de précipitation, surtout visible sur les courbes de la dérivée et de l'inverse de la dérivée, et un décrochage léger de la courbe, dans le cas du dosage inverse.

Comme la courbe de précipitation est fortement régularisée aux environs du point équivalent, les différentes méthodes de dosages, qui sont basées sur ce point, donneront donc des résultats beaucoup plus satisfaisants que dans le cas de dosages en solution pure.

Finalement, la stabilisation des potentiels, la régularisation de la courbe de dosage au niveau du point équivalent, la sensibilité accrue des méthodes de dosages, font que SO_4H_2 , à la concentration $N/10$ est un adjuvant précieux aussi bien dans le dosage des iodures que pour celui des chlorures et des bromures, et dont l'usage systématique peut être considéré comme indispensable.

2°) Quant à la comparaison du dosage direct I^- par Ag^+ et du dosage inverse Ag^+ par I^- , si les conditions de la détermination quantitative laissent toute liberté de choix entre les deux méthodes, le dosage direct devra être préféré, parce qu'il ne révèle pas de dédoublement, même minime, au niveau du point équivalent ; que la très petite zone d'instabilité qui précède le point équivalent, montre, dans ce cas, des dérivées plus faibles, et que la précipitation est plus progressive.

Les expériences qui avaient été réalisées avec les chlorures et les bromures avaient également abouti à cette même conclusion que le dosage de l'halogénure par Ag^+ devait être préféré au dosage inverse.

2°) Dosages effectués à la concentration 1.10^{-4} .

Les dosages, rapportés dans ce chapitre, ont été réalisés à une concentration 10 fois plus faible que les dosages précédents, mais avec le même additif, SO_4H_2 , à la concentration N/10.

Trois dosages sont étudiés, les dosages 86, 85 et 87, qui diffèrent entre eux par les durées d'agitation et de repos (avant la mesure du potentiel), en chaque point de la courbe de précipitation ; ces dosages montreront que ces modifications apportées à la technique du dosage suffisent pour obtenir des évolutions différentes des précipités.

Après la fiche technique, seront précisés : la nature des précipités, les zones de stabilité et d'instabilité des potentiels, la forme des courbes de précipitation avec l'étude des dérivées et des inverses de dérivées, les résultats selon les différentes méthodes de dosage utilisées.

Les trois dosages seront comparés entre eux et avec les dosages étudiés précédemment, en milieu SO_4H_2 N/10 ou en solution pure.

Dosages 86, 85 et 87 : Fiche technique.

Prise d'essai = $0,1269 \text{ } \mu\text{g}_2\text{I}^-$
= $1,000.10^{-6}$ ion-gramme I^- Dosage 87
= $0,1396 \text{ } \mu\text{g}_2\text{I}^-$ Dosages 85
= $1,100.10^{-6}$ ion-gramme I^- et 86

Volume initial = 10 cm^3

Volume au point équivalent = $10,1 \text{ cm}^3$

Concentration initiale = $12,693 \text{ } \mu\text{g/litre}$ | Dosage 87
= $1,000.10^{-4}$ ion-gramme/litre
= $13,959 \text{ } \mu\text{g/litre}$ | Dosages 85
= $1,1000.10^{-4}$ | et 86

Solvant = H_2O

Température = Dosage 86 = 21°C

Dosage 85 = 23°C

Dosage 87 = 22°C

Ions étrangers = SO_4H_2 N/10

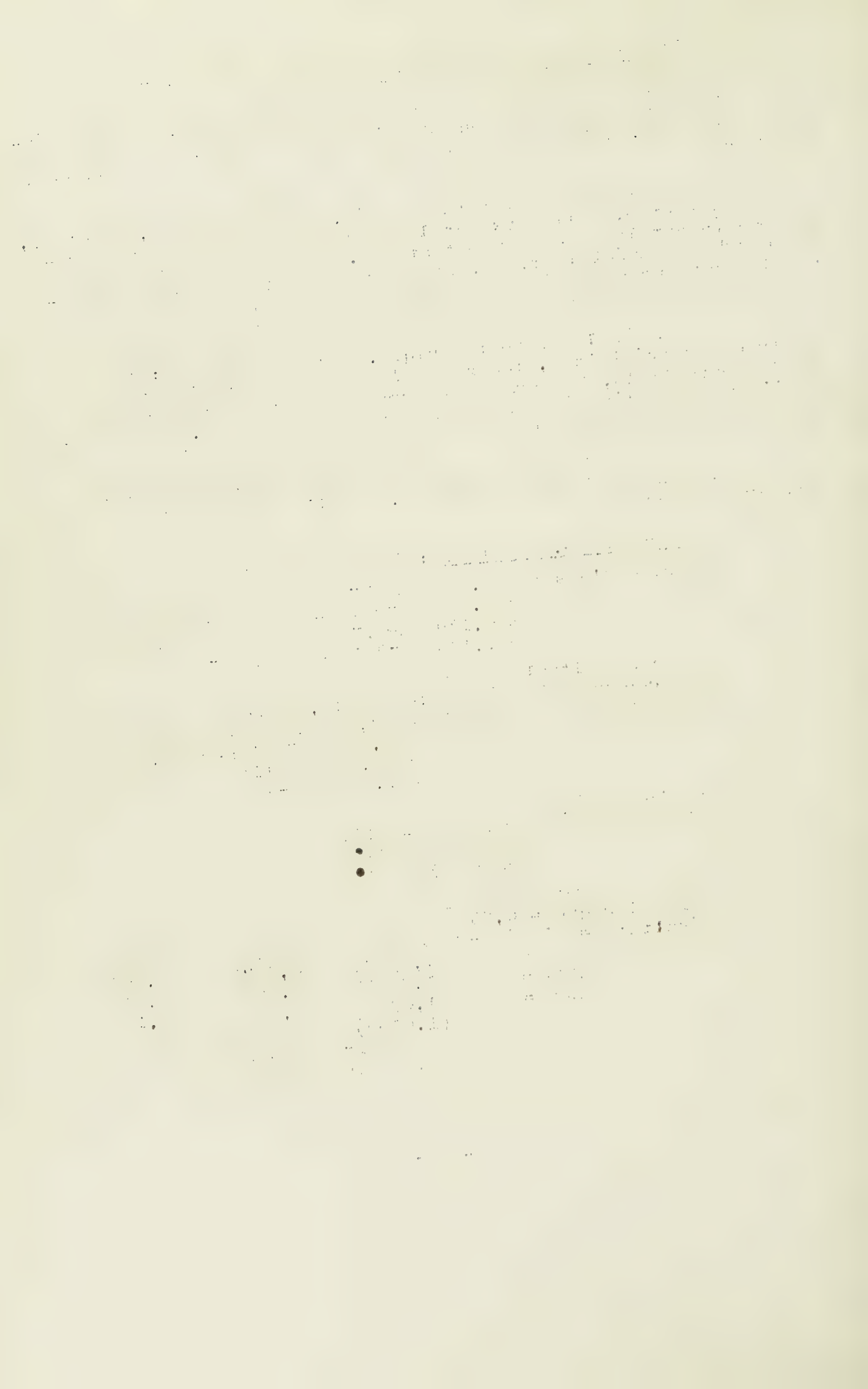
Force ionique = $0,25$

Résultats = 10^{-3} ion-gramme

	D 86	D 87	D 85
MD = md =	1,09850	0,9925	1,1050
MED =	1,09850	0,9950	1,1140
med =	1,0900	1,0000	1,1050

(1,0500)

à partir des points pris loin
du point équivalent).



$I^- = 1 \cdot 10^{-6}$ ion-gramme Solvant $SO_4H_2N/10$ D.87
 $I^- = 1 \cdot 10^{-4}$ D.85

..... Dosage 85
 - - - - - Dosage 86
 ——— Dosage 87

D.86

D.86

D.87 et
 D.85

D.86
 D.87 D.85

Points équivalents

$Ag^+ 10^{-6}$

Fig (129)

Différenciation de la technique suivant les différents dosages.

Ces trois dosages ont été effectués dans des conditions initiales sensiblement identiques, Mais les durées d'agitation, la vitesse d'agitation, et la durée du repos avant la mesure du potentiel, en chaque point des courbes, ont été les suivantes, selon les dosages :

a) Dosage 86 : 2 minutes d'agitation à vitesse moyenne, suivies de 1 minute de repos, avant mesure du potentiel.

b) Dosage 85 : 2 minutes d'agitation à vitesse moyenne, mesure des potentiels après qu'ils soient stabilisés, (ou pour les points les plus instables, lorsque la stabilisation semble suffisante, et au maximum au bout de 5 minutes).

c) Dosage 87 : 2 minutes d'agitation très rapide, mesure des potentiels après 2 minutes de repos ; d'autre part, les incréments de réactif titrant furent 2 fois plus importants au début du dosage, par exemple $0,020.10^{-6} \text{ Ag}^+$ au lieu de $0,010.10^{-6} \text{ Ag}^+$...

Observations : 1) Stabilité des potentiels. Les zones d'instabilité ont commencé et fini, pour chaque dosage, aux potentiels suivants :

Dosages	Début d'instabilité	Fin d'instabilité
86	-133 mv	+125,9 mv
85	-121 mv	+139,8 mv
87	- 97,2 mv	+129,3 mv

Donc : a) Les débuts d'instabilité ont commencé aux mêmes potentiels, dans les différents dosages, sauf pour le dosage 87, où il a été nettement plus tardif, sous l'influence, certainement, de l'agitation plus énergique.

b) Les fins d'instabilité, se sont produites pour des potentiels comparables.

Si l'on compare ces résultats, à ceux obtenus pour les dosages 83 et 84, (chapitre précédent), ces potentiels limites d'instabilité sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés pour ces dosages, et, par conséquent, la diminution de la concentration initiale des ions I^- a été sans influence sur l'étendue de ce phénomène ; on peut donc penser, qu'à des concentrations plus basses, ce phénomène deviendra relativement très important, et peut être même gênant.

2) Nature des précipités. Le dosage 86 voit son précipité rester en suspension colloïdale.

Le dosage 85 donne un précipité très fin.

Le dosage 87 donne un précipité flocculé.

Par conséquent, la seule modification de la vitesse d'agitation, ou de la durée du repos, ont conduit à des précipités de caractères très différents, puisqu'ils vont de l'état colloïdal, à celui de précipité flocculé, en passant par un précipité très fin ; ce phénomène est important parce que la zone d'instabilité s'étale sur environ 250 mv.

Le précipité du dosage 86 n'a été visible qu'à partir du point $0,960.10^{-6}$ et correspondant au potentiel -139,3 mv ; il était très fin et à peine visible ; le précipité terminal, 24 heures après la fin du dosage, était encore à l'état colloïdal, mais assez clair.

Le précipité du dosage 85 s'est développé peu à peu ; au point $0,100.10^{-6}$, correspondant au potentiel -197,5 mv, le précipité apparaît sous la forme d'un louche dans la solution, et le potentiel est très stable ; la transparence du précipité s'accroît avec les points suivants, les potentiels étant toujours stables. Au point $0,500.10^{-6}$, soit au potentiel -185,8 mv le précipité apparaît sous forme d'une suspension très fine ; au point $0,700.10^{-6}$, le précipité se sédimente très lentement, et sa dispersion semble idéale ; au point $0,900.10^{-6}$, il apparaît quelques grumeaux de précipité en surface. Il n'est plus modifié par la suite.

Le précipité du dosage 87 est apparu au point $0,200.10^{-6}$ sous forme d'un louche (pour un potentiel de -192 mv) ; au point $0,600.10^{-6}$, et pendant l'agitation qui était très rapide, on nota la floculation du précipité, avec formation de petits grumeaux en surface ; au point $0,950.10^{-6}$, le précipité semble plus grossier, en même temps que le potentiel devient très instable ; au point $0,970.10^{-6}$, les grains de précipité ont encore grossi, mais en arrêtant l'agitation, ils restent en suspension ; au point $0,990.10^{-6}$, les grains de précipité se sédimentent dès que l'on arrête l'agitation ; le potentiel est alors moins instable ; il a été noté au point $1,500.10^{-6}$, que la solution au dessus du précipité sédimenté, était absolument limpide.

Dans ces dernières observations, on remarquera plus particulièrement, les potentiels pour lesquels les précipités sont devenus visibles :

Dosage 86	:	-139 mv
Dosage 85	:	-194 mv
Dosage 87	:	-192 mv

Dans le dosage 86, le précipité est devenu visible beaucoup plus tardivement que dans le cas des dosages 85 et 87, la différence étant d'environ 50 mv ; la précipitation a donc été apparemment plus tardive, lorsque le rythme du dosage a été plus accéléré.

Courbes de la Dérivée

10^{-4} ————— Dosage 87 $|I^-| = 1,000.10^{-4}$ ion-gramme
 Δ - - - - - Dosage 86 $|I^-| = 1,100.10^{-4}$ ion-gramme
 $\times$ - - - - - Dosage 85 $|I^-| = 1,100.10^{-4}$ ion-gramme

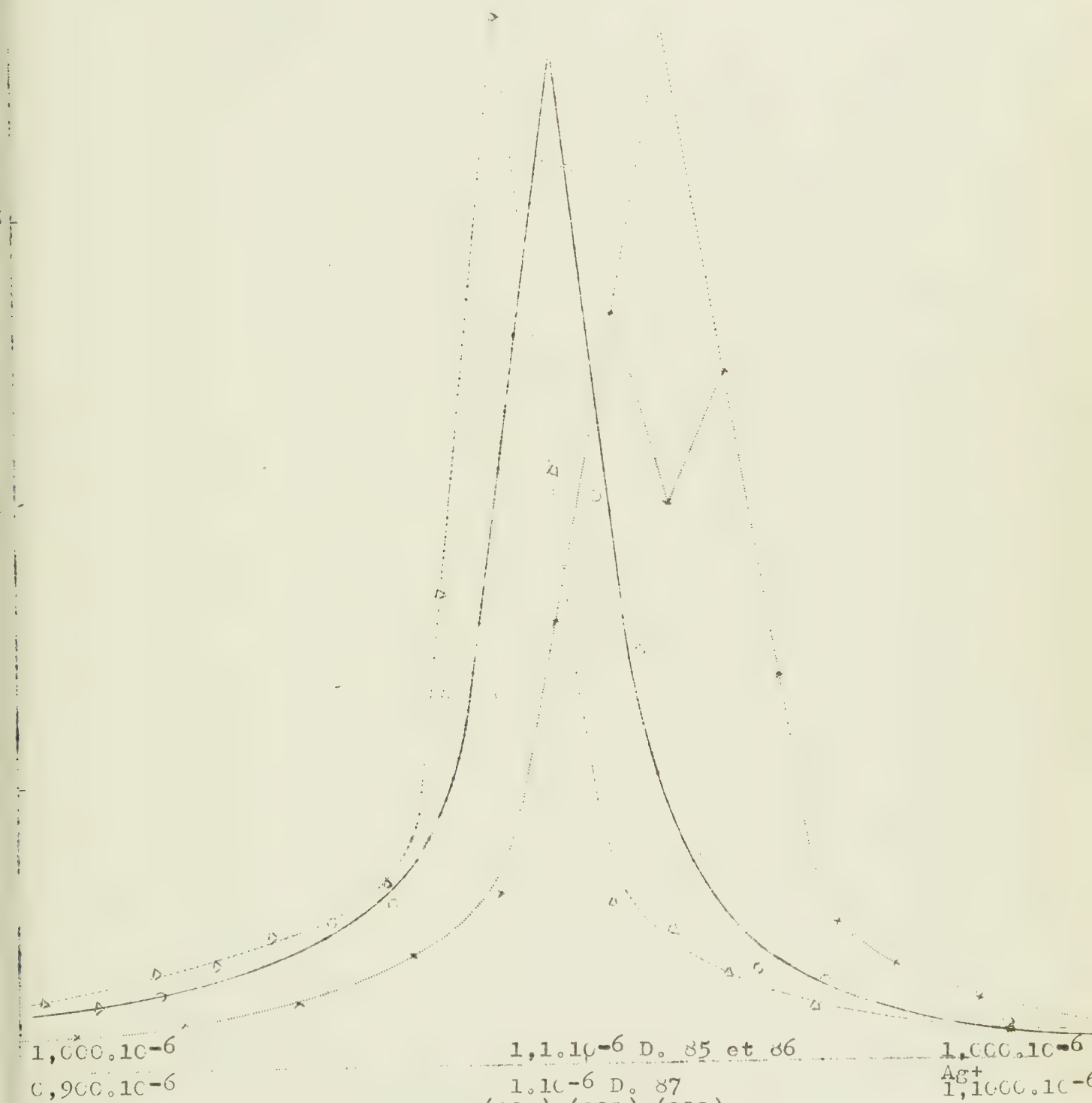


Fig. (130) (131) (132)

$$\frac{\Delta Ag^+}{\Delta E} \cdot 10^{11}$$

Courbes des inverses
de la dérivée.

- — Dosage 87
- △ — Dosage 86
- * — Dosage 85

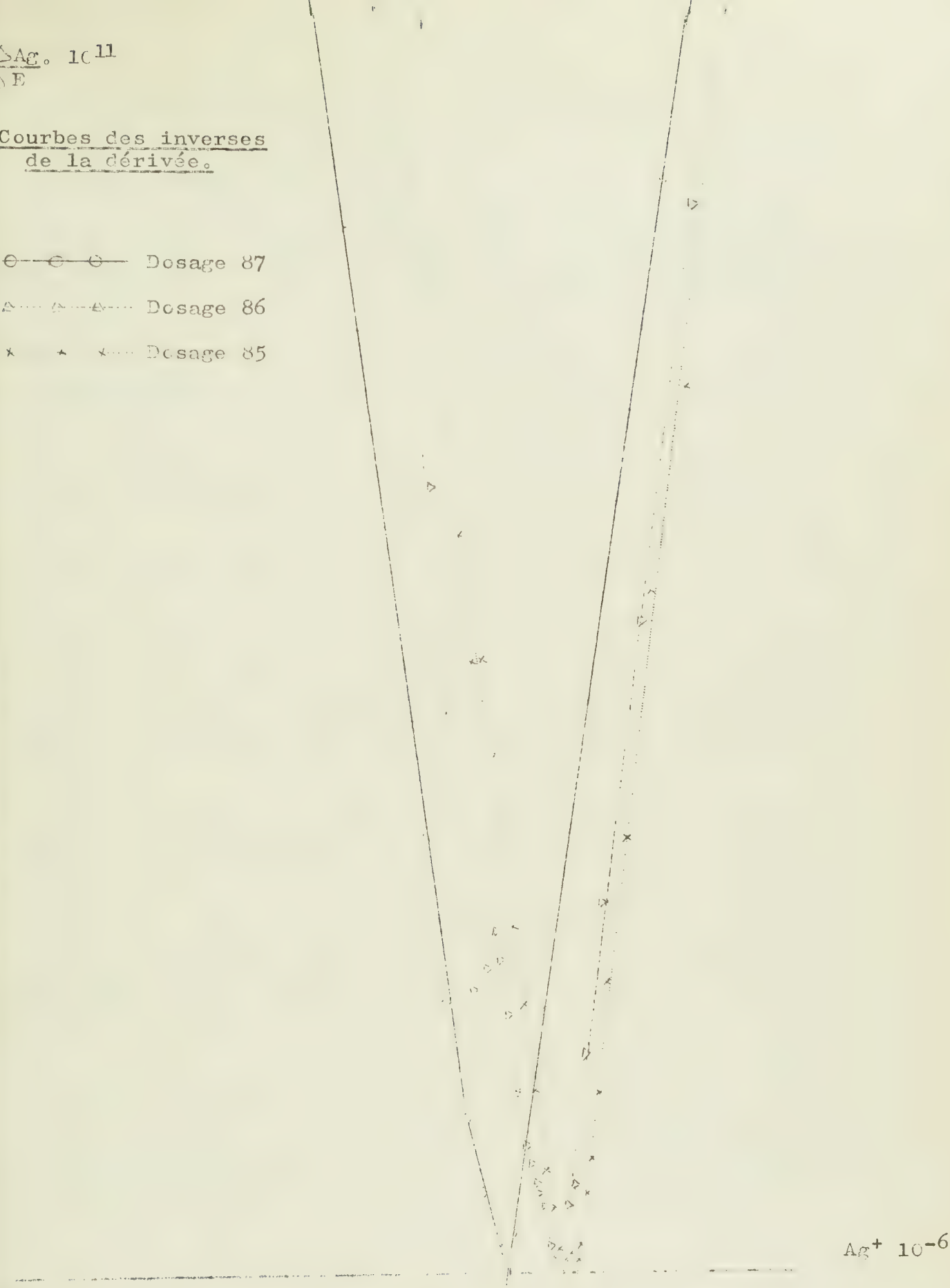


Fig. (133) (134) (135)

D'autre part, si on compare ces chiffres avec ceux des débuts d'instabilité des potentiels, on remarquera qu'il n'y a aucune concordance entre l'apparition du précipité et celle de l'instabilité des potentiels, sauf dans le cas du dosage 86, le plus rapide.

3) Les courbes de précipitation. Les trois courbes de précipitation sont représentées sur la figure (129). Ces courbes sont régulières. Cependant, avant le point équivalent, la courbe du dosage 85, est légèrement inférieure aux courbes 86 et 87, bien qu'elles soient initialement confondues.

Une étude plus fine des courbes de précipitation est possible en examinant les courbes des dérivées et des inverses des dérivées.

Les courbes de dérivées des dosages 86 et 87, sont régulières, alors que celle du dosage 85 est caractérisée par un rebroussement de la courbe, à la place du maximum habituel.

Par contre, si l'on considère l'ensemble de la courbe de la dérivée, au voisinage du point équivalent, la courbe 85 est la plus symétrique.

Si l'on compare maintenant les courbes (86 et 87) des dérivées, celle du dosage 87, fig. (132), est la plus régulière des deux ; on notera en particulier dans la courbe du dosage 86, fig. (131), qu'avant le point équivalent, la courbe est anguleuse, les points, avant l'élévation au niveau même du point équivalent, se plaçant sur une droite, et non pas sur une courbe dont la pente va normalement en croissant.

Si l'on considère maintenant les courbes des inverses de dérivées, qui, sur les figures (133), (134) et (135), correspondent à la moitié de la courbe de précipitation, de part et d'autre du point équivalent, on remarquera :

a) Sur la courbe de ^{la} dérivée du dosage 86, fig. (131), un rebroussement important de la courbe à l'approche du point équivalent ; puis la courbe continue à diminuer de façon régulière ; à l'approche du minimum, on notera une légère asymétrie de la courbe ; après le minimum la courbe se remet à croître de façon très régulière.

b) Dans le cas du dosage 85, fig. (133), la courbe de l'inverse de la dérivée est parfaitement régulière, si ce n'est l'accident qui se produit au niveau du minimum de l'inverse de la dérivée.

c) La courbe de l'inverse de la dérivée du dosage 87, fig. (135), montre une courbe régulière dans l'ensemble mais une asymétrie nette à l'approche du point équivalent.

Si l'on compare les différentes courbes des inverses de dérivée entre elles, on remarquera que ces courbes, après le point équivalent, ont des pentes voisines ; les plus grandes différences se produisent avant le point équivalent ; si l'on compare les courbes des dosages 85 et 86, fig. (133) et (134), on remarque que le décrochement important observé dans la courbe 86, avant le point équivalent, correspond au raccordement de la courbe du dosage 86 à celle du dosage 85, et semble donc correspondre à la fin d'un phénomène perturbateur que l'on peut supposer lié à la présence du point isoélectrique.

On peut également comparer, à l'approche du minimum, les dosages 86 et 87, fig. (134 et 135), dont les courbes des inverses des dérivées, sont légèrement asymétriques et celle du dosage 85, fig. (133), qui est symétrique (mais pour lequel le phénomène perturbateur se produit au niveau même du point équivalent) ; on peut penser que dans cette zone, la mise en équilibre du précipité est assez lente, et progressive, phénomène qui avait déjà été observé dans le cas des iodures en solution pure.

Donc, en tenant compte à la fois, des renseignements donnés par les courbes de dérivées, et des inverses de dérivées, la courbe de précipitation la plus régulière est celle du dosage 85, effectué selon le rythme 2 minutes d'agitation, mesure du potentiel après stabilisation, tout au moins approchée, au maximum dans les 5 minutes ; puis on placera le dosage 87 qui ne présente pas de phénomène de dédoublement du point équivalent comme on peut l'observer dans le dosage 86 ; par contre, le dosage 87 ne présente pas de rebroussement au niveau du point équivalent comme cela est visible dans le cas du dosage 85.

Par conséquent, il semble que l'on puisse établir comme règle, que tout au moins à cette concentration initiale et en milieu $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$, la vitesse d'agitation est le facteur le plus important pour régulariser la courbe à l'approche du point isoélectrique, et qu'au contraire, à l'approche du point équivalent, il est important d'attendre une stabilisation suffisante du potentiel d'électrode.

4) La forme des courbes de précipitation aux approches du point équivalent, influence évidemment les résultats obtenus selon les différentes méthodes qui ont été utilisées.

a) Si l'on considère d'abord uniquement MD et md, le dosage 85 est à écarter, puisque l'on observe un dédoublement de ces points ; on pourrait à la rigueur prendre une valeur moyenne puisque l'on sait que la courbe de précipitation du dosage 85 est une courbe symétrique par rapport au point équivalent.

b) Dans le cas du dosage par MED, les différentes courbes n'offrent pas de difficultés particulières dans la détermination du point équivalent par extrapolation, mais dans le cas du dosage 85, le dédoublement du point équivalent, élargit la base de la montée de la dérivée, et doit donc déplacer le point équivalent expérimental.

c) Enfin, si l'on considère les techniques de dosages par med, les conditions du dosage 85 semblent être les plus intéressantes, puisque la courbe est régulière jusqu'au point équivalent ; dans le cas du dosage 87, du fait de la légère asymétrie, on déterminera deux valeurs différentes selon que l'on utilise les valeurs les plus proches du point équivalent, ou les valeurs les plus éloignées ; enfin, dans le cas du dosage 86, med donnera trois résultats différents, selon que l'on utilisera les points situés près du minimum, des points plus éloignés, (mais situés après l'accident attribué à l'action du point isoélectrique) ou encore des points qui précèdent ce phénomène perturbateur.

Si l'on considère maintenant les valeurs numériques, le dosage 86 donne des résultats voisins pour MD, md et MED, mais par contre, med donne des résultats nettement en excès tout au moins si l'on ne se base que sur les points très voisins du point équivalent.

Les dosages 85 et 87 donnent des valeurs voisines, selon les différentes méthodes utilisées, à condition de ne pas retenir dans le cas du dosage 87, pour la détermination de med, les points les plus voisins du minimum de la courbe.

CONCLUSIONS SUR LES DOSAGES EFFECTUES A LA CONCENTRATION 1.10^{-4} et en milieu $SO_4H_2N/10$.

On retiendra qu'en faisant varier les conditions d'agitation et de repos, avant la mesure des potentiels, on obtient des précipités qui évoluent différemment ; les trois dosages qui ont été effectués présentent des caractéristiques générales communes, mais une analyse plus poussée met en évidence des divergences notables.

En résumant l'étude précédente, nous rappellerons les principaux points suivants :

1°) Stabilité des potentiels.

Les trois courbes ont présenté une zone d'instabilité s'étendant sur 250 mv environ ; cette zone d'instabilité se termine dans les trois dosages pour des potentiels voisins, mais par contre, avec une agitation énergique, (dosage 87), le début d'instabilité est retardé de 20 mv.

2°) Nature du précipité.

Le précipité reste à l'état colloïdal pour le dosage 86 (2 minutes d'agitation, 1 minute de repos) ; le précipité a été visible à partir du potentiel -139,3 mv.

Le précipité est obtenu à l'état fin dans le dosage 85 (2 minutes d'agitation, repos jusqu'à stabilisation suffisante des potentiels) ; le précipité est devenu visible pour le potentiel -197,5 mv.

Enfin, le précipité est obtenu à l'état flocculé dans le dosage 87 (2 minutes d'agitation rapide, 2 minutes de repos) ; le précipité est apparu pour le potentiel -192 mv ; la floculation est apparue loin avant le point équivalent ; puis la précipitation continuant, le précipité semble hétérogène.

On notera donc que c'est dans le cas du précipité colloïdal que le précipité est devenu visible le plus tardivement ; c'est également dans ce cas que le début de la zone d'instabilité concorde avec le début de précipitation.

3°) Les courbes de précipitation.

Les courbes de précipitation, dans leur ensemble, sont régulières ; mais si on les étudie par l'intermédiaire des courbes des dérivées et des inverses de dérivées, nous noterons :

a) Que la courbe la plus symétrique est la courbe du dosage 85 (2 minutes d'agitation, attente de la stabilisation, au moins approchée, du potentiel) ; mais cette courbe présente un dédoublement du point équivalent, en deux points très voisins

b) Que la courbe du dosage 87 est très légèrement asymétrique à l'approche du point équivalent, mais sans dédoublement de ce point.

c) Qu'enfin la courbe du dosage 85 présente à la fois un rebroussement dans la courbe de l'inverse de la dérivée, et une asymétrie avant le point équivalent.

Nous noterons également que les différences que nous venons de faire, entre les trois courbes, ne se produisent que pour les points qui précèdent le point équivalent ; l'asymétrie terminale des courbes 86 et 87 semble se rapporter à la présence d'un point isoélectrique précédant le point équivalent ; quant au décrochement de la courbe du dosage 86, qui se raccorde brusquement à celle du dosage 85, il est peut-être également dû à ce même phénomène ; cependant remarquons le point isoélectrique intermédiaire 84.

Finalement, la comparaison des conditions des dosages 86, 85 et 87, et des évolutions des précipités qui en résultent, semble montrer que la vitesse d'agitation est le facteur qui régularise la courbe de précipitation, à l'approche du point isoélectrique, comme si le phénomène était sensible seulement aux variations du milieu ; et qu'au contraire, à l'approche du point équivalent, c'est le facteur temps de repos qui devient le plus important, comme si l'évolution du précipité dépendait avant tout de causes internes.

4°) Les méthodes de dosage.

Comme la courbe du dosage 85 est la plus régulière, il semble que le rythme d'agitation et de repos, adopté dans ce dosage soit le meilleur ; mais le dédoublement du point équivalent diminue la précision pour les dosages par MD et md, et semble rendre moins satisfaisante l'extrapolation qui est faite pour la détermination par MED. Par contre, cette symétrie de la courbe de précipitation, dans le dosage 85, favorise l'utilisation de la méthode par med.

Pour les dosages par MED, l'extrapolation est plus facile dans le cas des dosages 86 et 87.

Cependant, le dosage 86 doit être écarté, puisque l'inverse de la dérivée nous révèle un accident dans la courbe de précipitation à l'approche du point équivalent, suivi par une zone asymétrique.

Par conséquent, la meilleure méthode semble être le dosage par med, selon la technique du dosage 85, et également selon les conditions du dosage 87, mais en évitant les points pris au voisinage du minimum de la courbe med.

Le dosage 87 donne une excellente précision par MED, mais la légère asymétrie observée à l'approche du point équivalent, laisse craindre une répercussion de ce phénomène sur la position de md.

Finalement, l'addition de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$, dans une solution d'ions I^- , à la concentration initiale 1.10^{-4} , a permis de réaliser d'excellents dosages, qui auraient été impossibles en solution pure ; mais cette action n'est pas complète, puisqu'il existe tout de même une zone d'instabilité modérée du potentiel qui s'étend sur 250 mv, que le précipité n'est pas obtenu à l'état fin et dispersé, et que son évolution reste sensible à des modifications de la technique de dosage, telles que l'augmentation de la vitesse d'agitation ou l'allongement de la période de repos avant la mesure des potentiels. De plus, bien que les courbes de précipitation soient dans leur ensemble régulières, une étude plus fine des environs du point équivalent par MED et med, montre certaines modifications dans les courbes qui, bien que minimes, obligent à préférer les dosages par med, et à standardiser avec soin les facteurs agitation et durée du repos, avant les mesures de potentiel.

CONCLUSION SUR LES DOSAGES EFFECTUES EN MILIEU $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$.

Bien qu'effectués à des concentrations différentes, 1.10^{-3} et 1.10^{-4} , ces dosages, 83, 84, 86, 85 et 87, présentent un certain nombre de points communs :

1°) Les potentiels ont été stables, sauf dans une zone s'étendant sur 260 mV, dans les dosages à concentration 1.10^{-3} et 300 mV dans le cas des dosages 86, 85 et 87 : bien que la concentration initiale soit différente, l'étendue de cette zone est du même ordre de grandeur dans les deux groupes de dosages.

2°) Les courbes de précipitation ont été régulières, mais l'étude fine des courbes MED et med, révèle la présence d'asymétrie et même d'irrégularité dans les courbes de dosage, dans les parties des courbes situées en excès d'ions I^- , au voisinage du point équivalent ; ce phénomène semble devoir être lié à la position du point isoélectrique qui est nettement différencié, dans le cas des iodures, du point équivalent (voir étude théorique). Par contre, loin du point équivalent, med montre que la courbe de précipitation est bien symétrique.

3°) Enfin, les différentes méthodes donnent généralement d'excellents résultats, étant donné l'importance du saut de potentiel, mais les résultats les plus sûrs sont donnés par med, basés sur les points éloignés du point équivalent, afin de rester sur les parties symétriques de la courbe de précipitation ; puis, on placera la technique du MED, mais qui est gênée, soit par l'asymétrie de la courbe, soit par un léger doublement du point équivalent.

Les résultats ainsi obtenus sont quantitativement satisfaisants, bien que $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$ ne connaisse pas une efficacité semblable à celle qui a été constatée dans le cas des chlorures et des bromures ; cependant, cette action favorable est très satisfaisante si l'on rapproche maintenant les dosages des iodures effectués en solution pure et en milieu $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$.

CONCLUSION SUR LES DOSAGES EFFECTUES SUR LES IODURES

=====

La comparaison des dosages effectués en solution pure, à faible force ionique, et ceux réalisés à force ionique élevée et en pH acide, par l'utilisation de SO_4H_2 , à la concentration N/10, montre que SO_4H_2 est un additif non seulement utile, mais indispensable dans le dosage de l'ion iodure.

En rapprochant les différents dosages effectués dans ce chapitre, et en les comparant, quant à la stabilité des potentiels, à la nature des précipités, à la forme des courbes de titrage et des courbes qui en sont déduites, (courbes de la dérivée et de l'inverse de la dérivée), aux résultats quantitatifs obtenus, le rôle de SO_4H_2 deviendra évident.

1°) Stabilité des potentiels.

a) Dans le cas des dosages en solution pure, si la concentration est supérieure à 1.10^{-3} , les potentiels sont à peu près stables ; à une concentration inférieure à 1.10^{-4} , l'instabilité, à l'approche du point équivalent, est telle que le dosage ne peut être poursuivi.

b) Dans le cas des dosages effectués en milieu $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$, les potentiels ont été stables, sauf dans une zone voisine du point équivalent, mais qui s'étend cependant sur 260 mv dans le cas du dosage à la concentration 1.10^{-3} , et sur 300 mv dans ceux effectués à la concentration 1.10^{-4} . Cette instabilité, très modérée, ne perturbe pas ces dosages et SO_4H_2 manifeste encore une action satisfaisante.

2°) Nature du précipité.

a) En solution pure, et à la concentration 10^{-2} à 10^{-3} , le précipité floccule brusquement à l'approche du point équivalent, avec clarification très nette de la solution surnageante ; puis un deuxième précipité se forme en suspension, tant que le point équivalent n'est pas atteint : le précipité n'est donc pas homogène et contient à la fois très probablement des éléments flocculés, conjointement à un jeune précipité.

A la concentration $0,7.10^{-4}$, le précipité apparaît sous forme colloïdale, à peine perceptible, alors que le dosage approche déjà du point équivalent ; même dans la zone du point équivalent, le précipité apparaît encore

sous la forme d'un louche, peu visible, qui ne manifeste aucune tendance à se sédimenter au cours des heures.

b) En milieu $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$, à la concentration 1.10^{-3} , et dans le cas du dosage direct, le précipité est formé de façon très lâche, semblant s'étirer en fragments en suspension, qui flocculent peu à peu.

Donc, SO_4H_2 , favorise la précipitation en la rendant visuellement beaucoup plus précoce ; cependant, le précipité n'est pas obtenu à l'état idéal, c'est-à-dire fin et bien dispersé.

3°) La forme des courbes de précipitation.

a) En solution pure, et à la concentration 10^{-3} à 10^{-2} , la courbe de précipitation est très régulière : mais dans la zone du point équivalent, il apparaît un dédoublement important du point équivalent, chacun de ces deux nouveaux points équivalents apparents, correspondant à un potentiel d'électrode bien déterminé.

En dehors de la zone du point équivalent, la courbe de précipitation est symétrique.

A la concentration 10^{-5} à 10^{-4} , la courbe de précipitation est régulière jusqu'à l'approche du point équivalent ; elle ne peut être tracée par la suite, les potentiels devenant trop instables.

b) En solution $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$, et à la concentration 1.10^{-3} , les courbes de précipitation sont symétriques et régulières, avec simplement une très légère asymétrie dans le dosage direct I^- par Ag^+ , et un léger dédoublement du point équivalent dans le dosage inverse.

A la concentration 1.10^{-4} , les courbes de précipitation ont été symétriques et régulières, et ont présenté simplement une légère asymétrie, ou un très bref accident, dans la forme de la courbe de précipitation, selon la vitesse d'agitation et la durée du repos avant la mesure du potentiel.

Par conséquent, SO_4H_2 , à la concentration $\text{N}/10$ s'est révélé un additif très efficace :

- en réduisant au maximum le phénomène de dédoublement du point équivalent, qui parfois n'est plus rappelé que par une très légère asymétrie de la courbe de précipitation dans la zone en excès d'ions I^- qui précède immédiatement le point équivalent.

- en permettant de dépasser la concentration 1.10^{-3} , qui, en solution pure, ne permettait pas, du fait de l'instabilité des potentiels, des dosages valables.

4°) Les résultats selon les différentes méthodes de dosage.

Ces résultats dépendent étroitement de la forme des courbes de précipitation, selon que celles-ci sont plus ou moins proches des courbes théoriques : comme la zone perturbée est celle du point équivalent, les résultats obtenus seront d'autant plus satisfaisants, que l'on utilisera les méthodes par extrapolation, et parmi celles-ci, celles qui sont basées sur les points les plus éloignés du point équivalent ; par conséquent, les dosages tel que MD et Md, sont perturbés, et parfois impossibles, (comme les dosages effectués en solution pure) ; puis les méthodes par MED, déjà plus satisfaisantes (difficiles en solution pure) ; enfin, si les méthodes par med donnent lieu aux mêmes observations que les méthodes par MED, lorsqu'on utilise des points voisins du point équivalent, par contre, si elles sont employées en se basant sur les points situés en dehors de la zone perturbée, elles donnent complète satisfaction, surtout dans les dosages en milieu $SO_4H_2N/10$, dont les potentiels sont les plus rapidement stabilisés à leur valeur d'équilibre.

On notera que dans tous ces dosages, les premiers points des courbes de précipitation ont toujours eu des potentiels très stables, conduisant à une courbe qui est très régulière ; par conséquent, à condition de déterminer préalablement la valeur du produit de solubilité de IAg , la méthode de dosage par DEP doit pouvoir donner satisfaction totale.

Enfin, lorsque les potentiels ne peuvent être stabilisés, on peut utiliser cette évolution des potentiels, qui est différente selon que l'on se trouve avant ou après le point équivalent, pour réaliser un dosage selon une technique inhabituelle, représentée par le sigle ESP.

Finalement, le dosage des iodures par argentopotentiométrie, demande, pour être réalisé valablement, un additif tel que SO_4H_2 , et cela, même pour des concentrations élevées en ions I^- . En effet, SO_4H_2 stabilise totalement, ou tout au moins suffisamment dans certaines zones, les potentiels d'électrode ; les précipités semblent plus homogènes, sans qu'ils puissent être obtenus à l'état très dispersé. Les courbes de précipitation sont fortement régularisées dans la zone du point équivalent avec pratiquement disparition du dédoublement du point équivalent, phénomène important en solution pure : il s'en suit que les méthodes de dosages en sont considérablement améliorées.

En complément, on notera que le dosage direct, I^- par Ag^+ , doit être préféré, si cela est possible, au dosage inverse, et que d'autre part, il a été montré que les conditions d'agitation et la durée du repos avant la mesure du potentiel étaient des facteurs importants d'obtention de courbes de précipitation voisines des courbes idéales, que l'on cherche à reproduire dans les dosages expérimentaux.

CONCLUSION GENERALE SUR LES DOSAGES EXPERIMENTAUX
D'UN SEUL HALOGENURE

L'étude des dosages expérimentaux d'un seul halogénure a porté successivement sur les dosages des chlorures, des bromures et des iodures ; les principales observations qui furent faites, sont rassemblées ci-dessous, en suivant le plan ci-après ; d'abord, au point de vue technique, la définition et la description du dosage, puis successivement les observations faites sur les dosages des chlorures, puis des bromures, enfin des iodures ; puis par généralisation, ou comparaison entre les dosages effectués sur ces différents halogènes, on conclura de façon générale sur les dosages argentopotentiométriques d'un seul halogénure.

I°) DEFINITION ET DESCRIPTION DES DOSAGES.

Chaque dosage doit être défini par son dossier technique indiquant le but du dosage, les données initiales (concentration, volume...), les observations faites au cours du titrage, les résultats obtenus et l'interprétation de ces résultats, quantitatifs et qualitatifs, ainsi que les courbes qui ont pu être tracées.

II°) OBSERVATIONS SUR LES DOSAGES DES CHLORURES.

En suivant l'ordre dans lequel les expériences ont été effectuées, on peut énumérer les remarques suivantes :

1°) Le dosage des chlorures à des concentrations initiales comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} , et en solvant aqueux pur, donne d'excellents résultats avec toutes les méthodes qui ont été utilisées.

2°) Si dans ces conditions on élève la force ionique, les potentiels mesurés sont plus rapidement stables, mais le précipité ne reste plus à l'état colloïdal, et floccule ; de plus, des concentrations importantes d'ions NC_3 , déforment suffisamment les courbes de précipitation, après les points équivalents, pour que les dosages réalisés dans ces conditions soient moins précis que ceux effectués en solvant aqueux pur.

3°) Toujours à ces mêmes concentrations, l'acidification du milieu de précipitation permet d'obtenir des précipités non colloïdaux mais très dispersés, bien que la stabilité des potentiels reste la même que pour des dosages en solvant aqueux pur.

4°) On préférera le dosage Cl^- par Ag^+ , au dosage inverse, toutes les fois que les conditions techniques n'imposent pas le dosage inverse.

5°) Aux concentrations limites de 10^{-5} à 10^{-4} , et ce en solvant aqueux, les meilleurs dosages ont été réalisés en solvant SO_4H_2 N/10, avec une agitation efficace durant au moins deux minutes, tant au point de vue rapidité de stabilisation des potentiels, que pour la régularisation des courbes de précipitation.

L'étude des dosages des chlorures, à ces grandes dilutions, a pu être faite dans le détail, en comparant les courbes expérimentales aux courbes théoriques correspondantes ; cette comparaison a permis de définir les notions de produits de solubilité dynamiques et statiques, le produit de solubilité dynamique correspondant à celui d'un précipité qui, à tout instant, est en équilibre avec les ions surnageants, en restant constant tout au long du dosage, le produit de solubilité statique, au cas inverse.

De plus, cette comparaison, quant au choix des techniques utilisables en fonction des concentrations initiales, a donné les résultats suivants :

a) A la concentration initiale de $2 \cdot 10^{-5}$, et alors que le point équivalent restera virtuel, la méthode de dosage par D.E.P. permet de déterminer Cl^- présent à 1,5 % près.

b) A la concentration $4 \cdot 10^{-5}$, en plus de D.E.P., on peut utiliser les méthodes par P.E.R.

c) Enfin, à la concentration $1 \cdot 10^{-4}$, les différentes méthodes sont toutes utilisables, mais D.E.P. est la plus rapide et la plus précise, permettant le titrage à 0,5 % près ; puis P.E.R., permettant une précision de 1%, enfin les autres techniques, MED et med, à 2 % près, mais avec plus de sécurité que la méthode précédente.

6°) En transposant les dosages aux grandes dilutions sur des volumes de 0,1 cm³, il est possible de doser sans appareillage d'ultramicroanalyse, des prises d'essai limites de 0,3 μCl^- , avec une précision de 1 à 2 %.

7°) L'utilisation des solvants hydro-organiques doit être recommandée de façon systématique, car elle stabilise considérablement les potentiels, elle disperse les précipités, (facilitant ainsi leur mise en équilibre avec les solutions mères), tout en diminuant de façon considérable la valeur des produits de solubilité : ainsi, en solvant 98 % acétonique, il doit être possible de doser à 1 % près une solution d'ions Cl^- , à la concentration initiale 10^{-8} , ce qui, transposé sur un volume de 0,1 cm³, autorise le dosage de prise d'essai à partir de $1,1 \cdot 10^{-7} \mu \text{Cl}^-$.

III°) OBSERVATIONS PORTANT SUR LE DOSAGE DES BROMURES.

Les remarques qui peuvent être faites sont, pour l'essentiel, les suivantes :

1°) L'addition de SO_4H_2 à la concentration N/10 améliore très nettement les dosages des bromures, en homogénéisant les précipités, en stabilisant les potentiels, et en régularisant les courbes de précipitation.

2°) Par généralisation des résultats obtenus avec les chlorures, on peut déduire que les concentrations minima limites sont de 10^{-6} à 10^{-5} , et qu'en opérant sur des volumes de 0,1 cm³, la prise d'essai minima est d'environ $8 \cdot 10^{-3}$ μ Br⁻.

En solvant hydro-organique, et dans le cas de l'éthanol comme solvant, les concentrations minima limites sont théoriquement de 10^{-8} à 10^{-7} , ce qui permet de calculer que la prise d'essai minima qui peut être dosée est de $1 \cdot 10^{-4}$ μ I⁻ dans 0,1 cm³.

IV°) OBSERVATIONS PORTANT SUR LE DOSAGE DES IODURES.

Les principales observations qui ont été faites sont les suivantes :

1°) L'utilisation de SO_4H_2 s'est révélée indispensable dans le dosage des iodures, bien que son action ne soit pas aussi complète que dans le cas du dosage des chlorures et des bromures : il a amélioré l'état du précipité, (quant aux dosages argentopotentiométriques), mais sans que le précipité puisse être obtenu à l'état fin et bien dispersé ; il réduit au maximum le dédoublement du point équivalent des iodures, sans que celui-ci ne cesse d'être rappelé, par une asymétrie dans la zone du point équivalent ou par une certaine instabilité dans les potentiels ; cependant, il a permis de doser les iodures à des concentrations inférieures à $1 \cdot 10^{-3}$ qui sont une limite inférieure à la réalisation de dosages satisfaisants des iodures en solution pure. On évitera cependant les méthodes telles que P.D.R., MD ou md et même MED, en choisissant de préférence les méthodes par med ou D.E.P., afin d'utiliser soit les premiers points de la précipitation qui sont toujours stables (D.E.P.) ou tout au moins des points éloignés du point équivalent (med).

Lorsque les potentiels ne peuvent être stabilisés, ce qui est le cas des solutions pures diluées, on peut utiliser cette instabilité même des potentiels, dans un nouveau type de dosage par E.S.P., qui donne de bons résultats.

2°) Il a été montré en complément, que les vitesses d'agitation, et les durées de repos avant les mesures de potentiels, peuvent se répercuter de façon considérable sur l'évolution des précipités, et sur la forme des courbes de précipitation ; il semble que, tout au moins aux fortes dilutions, les techniques automatiques avec enregistrement continu, ne puissent être recommandées.

3°) Par généralisation des résultats obtenus avec les chlorures, et en se basant sur les valeurs des produits de solubilité, les dilutions limites théoriques en solution aqueuses sont de 10^{-8} et les prises d'essai minima dissoutes dans 0,1 cm³ de solution sont de l'ordre de 1.10^{-3} μ I⁻.

En solvant hydro-organique, on déduit dans le cas de l'éthanol que la dilution minima est de l'ordre de 10^{-10} et la prise d'essai minima de 3.10^{-6} μ I⁻, dans un volume de 0,1 cm³ de solution.

V°) CONCLUSION GENERALE SUR LES DOSAGES D'UN SEUL HALOGENURE.

Finalement, si l'on tient compte des différentes observations faites sur les chlorures, les bromures, les iodures, l'addition de SO_4H_2 est d'autant plus nécessaire, pour un même halogénure, que l'on opère sur des solutions plus diluées et à une même concentration, que l'halogénure considéré donne un sel d'argent plus insoluble ; SO_4H_2 , utilisé à la concentration N/10, disperse les précipités et accélère leur évolution, stabilise les potentiels et régularise les courbes de précipitation, de telle sorte qu'il est possible de superposer, à chaque courbe expérimentale, une courbe théorique correspondante.

L'utilisation de solvants hydro-organiques améliore les conditions de précipitation, tout en diminuant considérablement les produits de solubilité.

Les dilutions minima limites théoriques, sont en solvants aqueux, de l'ordre de 10^{-5} pour Cl⁻, 10^{-6} pour Br⁻ et 10^{-8} pour I⁻, c'est-à-dire que l'ion Br⁻ peut être dosé à une concentration limite 10 fois plus faible que pour Cl⁻, et I⁻, 1000 fois. Les prises d'essai minima à dissoudre dans 0,1 cm³ de solution seront de l'ordre de 3.10^{-1} μ pour Cl⁻, 1.10^{-2} μ pour Br⁻ et 1.10^{-3} μ pour I⁻, et cela à 1 % près.

En solvants hydro-organiques, les dilutions minima sont de 10^{-8} dans l'acétone pour Cl⁻, 10^{-8} pour Br⁻ et 10^{-10} pour I⁻, dans l'éthanol ; les prises d'essai correspondantes étant : 1.10^{-4} μ pour Cl⁻, 1.10^{-4} μ pour Br⁻ et 3.10^{-6} μ pour I⁻ dans des volumes de 0,1 cm³.

Quant aux techniques de dosage, si elles sont toutes utilisables aux concentrations élevées, chacune d'elles ayant certains avantages et certains inconvénients par rapport aux autres, aux dilutions limites, la première technique possible est D.E.P., alors que le point équivalent est encore virtuel, puis D.E.P. et P.E.R. pour une concentration plus forte, enfin pour des concentrations initiales 10 fois plus élevées qu'au point équivalent, les différentes techniques sont utilisables, à savoir D.E.P., P.E.R., MD et md, MED et med, mais avec une plus grande sensibilité pour D.E.P. puis P.E.R.

Si les potentiels sont instables, on peut utiliser la méthode E.S.P., comparant les potentiels en période d'agitation et en période repos. Enfin, la superposition qui a été obtenue entre courbes expérimentales et théoriques, montre que les dosages par P_{Ag} surnageant seront également satisfaisants.

EN CONCLUSION, la technique argentopotentiométrique a été améliorée par l'utilisation de SO_4H_2 , comme additif : il a permis en particulier, de réaliser d'excellents dosages de l'ion Cl^- aux grandes dilutions et de pouvoir superposer à chaque courbe expérimentale une courbe théorique correspondante.

Les solvants hydro-organiques permettent d'améliorer de façon considérable les titrages argentopotentiométriques.

Enfin, de nouvelles méthodes ont pu être conçues et réalisées, à partir de conditions théoriques : D.E.P., p_{Ag} , et à partir d'observations expérimentales : E.S.P.

VIII°) C C U R B E S E X P E R I M E N T A L E S
=====

DEUX HALOGENURES

L'étude complète du dosage argentopotentiométrique de deux halogénures nécessiterait, à lui seul, un ouvrage particulier. Aussi, les dosages de deux halogénures de ce chapitre, sont en nombre limité ; ils appartiennent à deux groupes :

1°) Groupe des dosages étudiant l'influence, sur le doublement du point équivalent des iodures en solution pure, de la présence d'un autre halogénure, tel que Cl^- .

2°) Groupe des dosages effectués en présence de $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$, additif régularisant la précipitation ainsi que les potentiels d'électrode ; ce deuxième groupe de dosages effectués avec deux halogénures, aura donc pour but de montrer que $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$, manifeste également de telles propriétés lorsque l'on dose, dans la même solution un ou deux halogénures.

Les dosages de deux halogénures seront effectués selon la méthode mise en oeuvre dans le cas d'un seul halogénure : étude de la nature du précipité, de la stabilité des potentiels, de la forme de la courbe de précipitation et des courbes qui en sont déduites, et des résultats quantitatifs obtenus.

De la comparaison des dosages étudiés, des conclusions seront faites, qui résumeront les principales observations qui auront pu être réunies.

ÉTUDE DES DOSAGES IODURES ET CHLORURES EN SOLUTION PURE ET DE FAIBLE FORCE IONIQUE.

Une série de dosages a été effectuée avec I^- , à la concentration initiale de $6,6 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme par litre, mais avec des concentrations de chlorures variables : le dosage 36 avec $|I^-| / |Cl^-| = 10$, le dosage 37 avec $|I^-| / |Cl^-| = 1$, et les dosages 38 et 40 avec $|I^-| / |Cl^-| = 0,1$.

Ces dosages seront définis par un extrait des fiches techniques ; puis, on précisera : la nature du précipité, la stabilité des potentiels, la forme des courbes de précipitation, des dérivées et des inverses de dérivées, et finalement les résultats quantitatifs ; en conclusion, par comparaison de ces dosages entre eux, l'influence de l'ion Cl^- , à dose croissante, pourra être déterminée.

1°) DOSAGES EFFECTUES AVEC UN RAPPORT $|I^-| / |Cl^-| = 10$.

Dans ces conditions de titrage, nous étudierons le dosage 36, dans lequel $|I^-| = 6,6 \cdot 10^{-3}$ et $|Cl^-| = 6,6 \cdot 10^{-4}$.

Dosage 36.

Prise d'essai : I^- Cl^-
en milligrammes 12,693 mg 0,3546 mg
en ion-gramme $(1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4}$ $0,100 \pm 0,0006 \cdot 10^{-4}$

VOLUME de la solution :

volume initial = 14 cm³

volume au point équivalent de I^- = 15 cm³

volume au point équivalent de Cl^- = 17,7 cm³

Concentrations : pour 15 cm³ de volume total :

$|I^-| = 0,846 \text{ mg/cm}^3 = 6,6 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme

$|Cl^-| = 0,0236 \text{ mg/cm}^3 = 6,6 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme

Ions étrangers : les ions d'électroneutralité : K^+ puis NO_3^-

Force ionique : 0,00726

Température : 12°2 C

pH : 6

Potentiels au voisinage du point équivalent :

1°) Premier point équivalent des iodures.

$Ag^+ \cdot 10^{-4}$ ion-gramme	E mV	$(\Delta E / \Delta Ag) \cdot 25 \cdot 10^3$	$(\Delta Ag / \Delta E) \cdot 4 \cdot 10^{10}$
1,00025	-57,6		
1,00050	-51,2	6,4	156
1,00075	-42,3	8,9	113
1,00100	-33,5	8,8	114
1,00125	-24,9	8,6	116
1,00150	-14,6	9,3	108

$\text{Ag}^+ \cdot 10^{-4}$ ion-gramme	E_{mv}	$(\Delta E / \Delta \text{Ag}) \cdot 25 \cdot 10^{-9}$	$(\Delta \text{Ag} / \Delta E) \cdot 4 \cdot 10^{10}$
1,00175	-4,4	10,2	98
1,00200	+5,8	10,2	98
1,00225	+14,8	9,0	111
1,00250	+23,2	8,4	119

2°) Deuxième point équivalent des iodures.

1,00400	+44,8		
1,00500	+57,2	12,4	323
1,00600	+72,5	15,3	278
1,00700	+90,2	17,7	228
1,00800	+119,8	29,6	135
1,00900	+154,9	35,1	114
1,01000	+170,6	16,6	244
1,01100	+182,2	11,6	345
1,01200	+184,8	2,6	1540
1,01300	+188,7	3,4	1110

3°) Point équivalent des chlorures.

$\text{Ag}^+ \cdot 10^{-4}$	E_{mv}	$(\Delta E / \Delta \text{Ag}) \cdot 2 \cdot 10^{-7}$	$(\Delta \text{Ag} / \Delta E) \cdot 5 \cdot 10^9$
1,0910	+252,3		
1,0930	+258,4	6,1	164
1,0950	+265,3	7,9	127
1,0970	+273,3	8,0	125
1,0990	+281,8	8,5	118
1,1010	+290,8	9,0	111
1,1030	+299,3	8,5	118
1,1050	+305,8	6,5	153
1,1070	+311,8	6,0	167

Résultats :

	Iodures	Chlorures
	Premier point équivalent	Deuxième
MD=md=1,00175.10 ⁻⁴	1,00850.10 ⁻⁴	1,0995.10 ⁻⁴
MED= 1,0019.10 ⁻⁴	1,0082.10 ⁻⁴	1,100.10 ⁻⁴
med= 1,0017.10 ⁻⁴	1,0083.10 ⁻⁴	1,0965.10 ⁻⁴

Chlorures seuls (par différence avec le premier point équivalent).

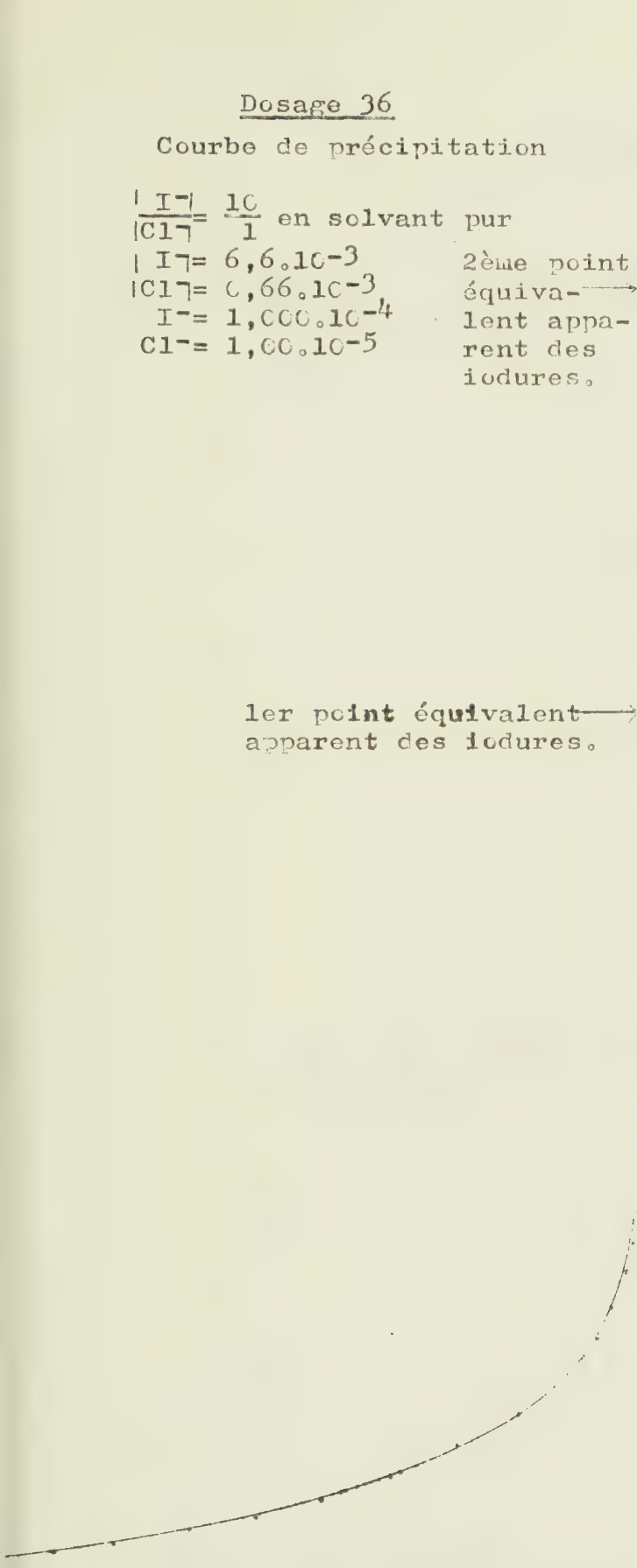
MD= 0,0978.10⁻⁴
MED=0,098.10⁻⁴
med=0,0948.10⁻⁴

Dosage 36

Courbe de précipitation

$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{10}{1}$ en solvant pur
 $[I^-] = 6,6 \cdot 10^{-3}$ 2ème point
 $[Cl^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$ équiva-
 $I^- = 1,000 \cdot 10^{-4}$ lent appa-
 $Cl^- = 1,00 \cdot 10^{-5}$ rent des
 iodures.

1er point équivalent
 apparent des iodures.



$Ag^+ 10^{-4}$

1,000
Fig. (136)

Dosage 36

Courbe de précipitation

$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = \frac{10}{1}$ en solvant pur
 $[I^-] = 6,66.10^{-3}$
 $[Cl^-] = 0,66.10^{-3}$
 $I^- = 1,000.10^{-4}$ ion-gramme
 $Cl^- = 1,000.10^{-5}$ ion-gramme

point équiva-
lent des chlorures

2ème point équiva-
lent apparent des
iodures

1er point équi-
valent apparent
des iodures.

Fig. (136 ^{sub} bis).

Dosage 36

Environs du point équivalent des Iodures

Courbe de précipitation.

$$\frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{1}{10} \text{ en solvant pur}$$

$$[I^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$[Cl^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$I^- = 1,000 \cdot 10^{-4}$$

$$Cl^- = 1,000 \cdot 10^{-5}$$

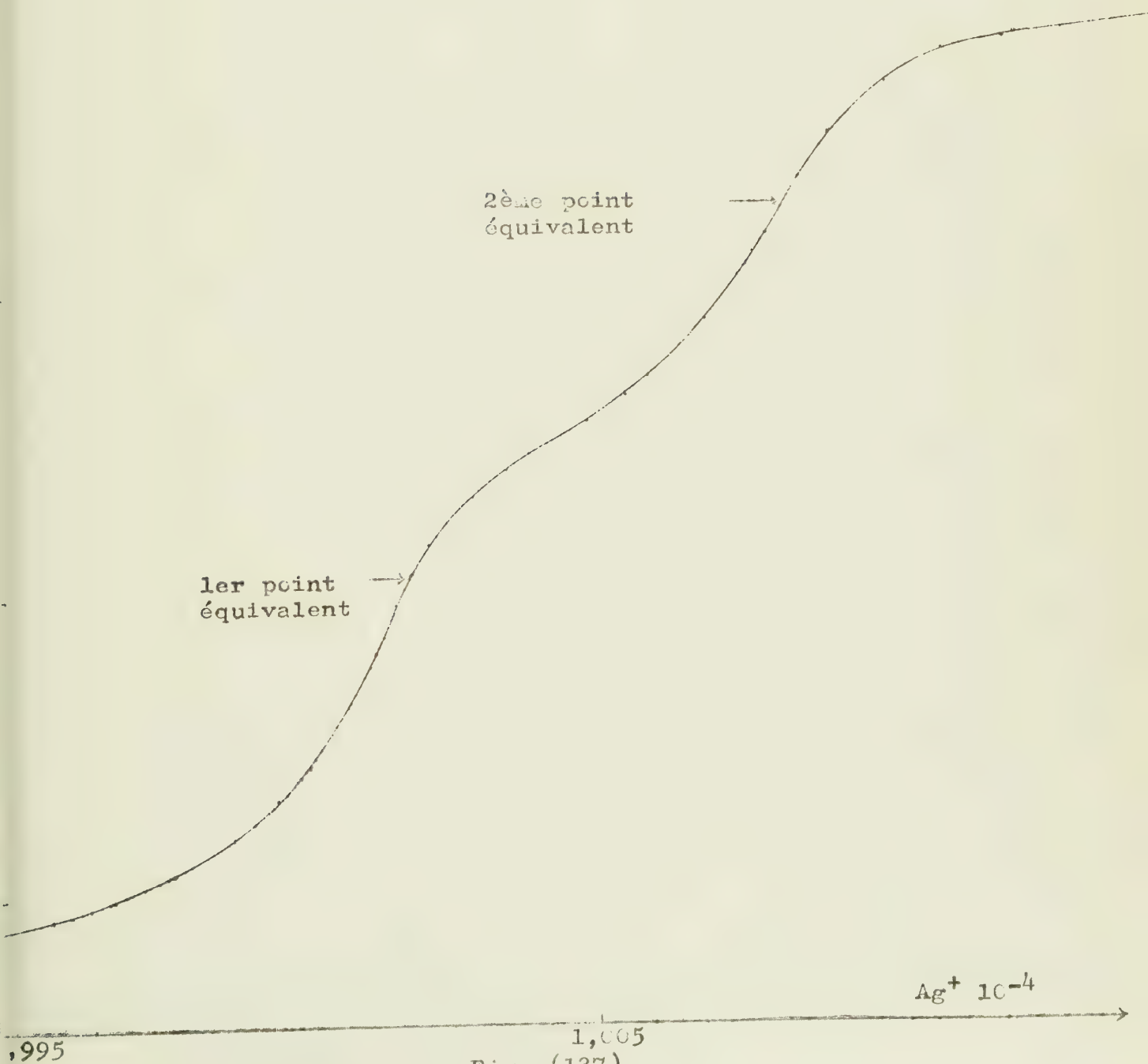


Fig. (137)

mv

Dosage 36

Environs du point équivalent des chlorures

$$\frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{1}{10} \quad \text{en solvant pur}$$

$$[I^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$[Cl^-] = 0,66 \cdot 10^{-3}$$

$$I^- = 1,000 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

$$Cl^- = 1,000 \cdot 10^{-5} \text{ ion-gramme}$$

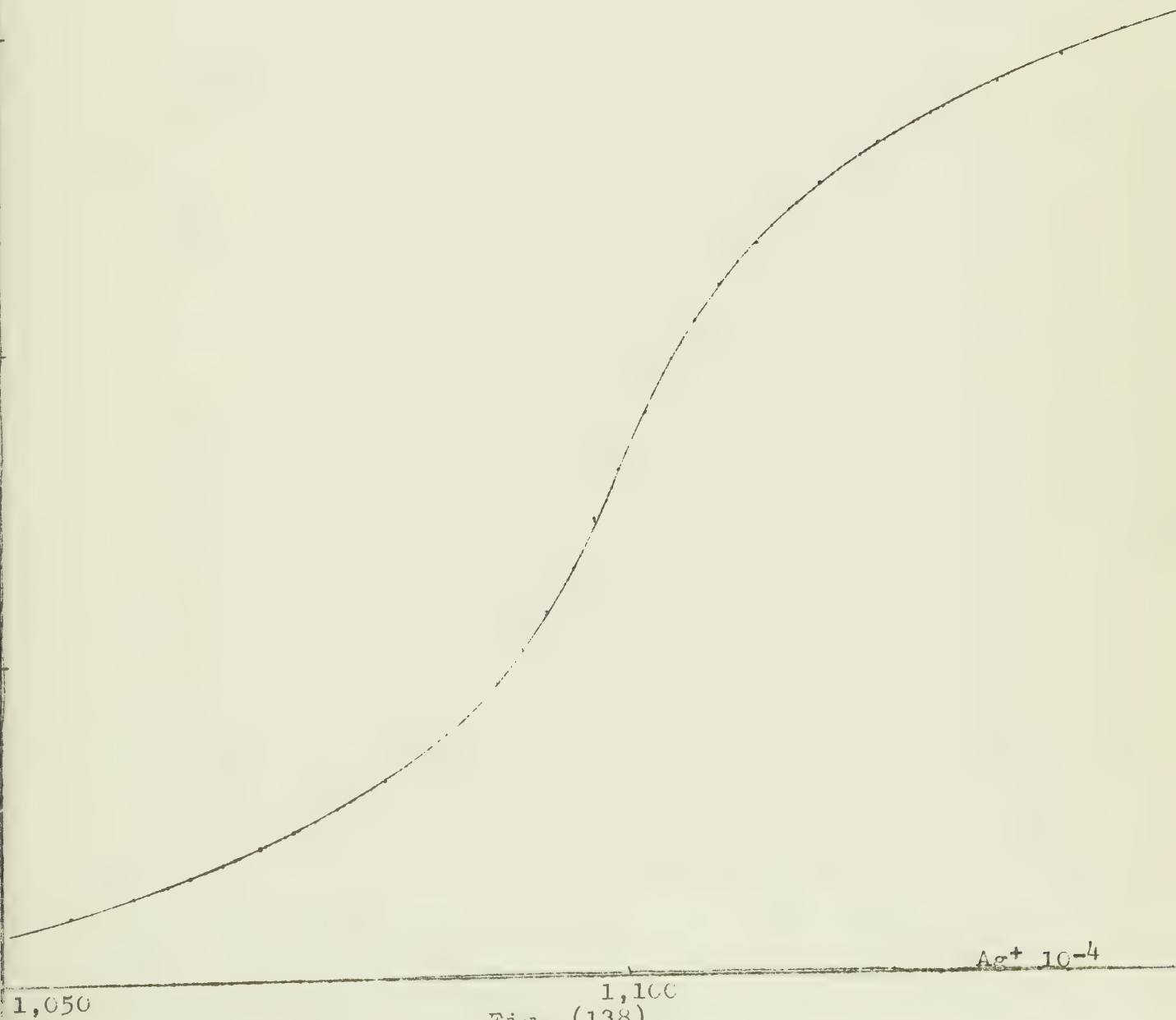


Fig. (138)

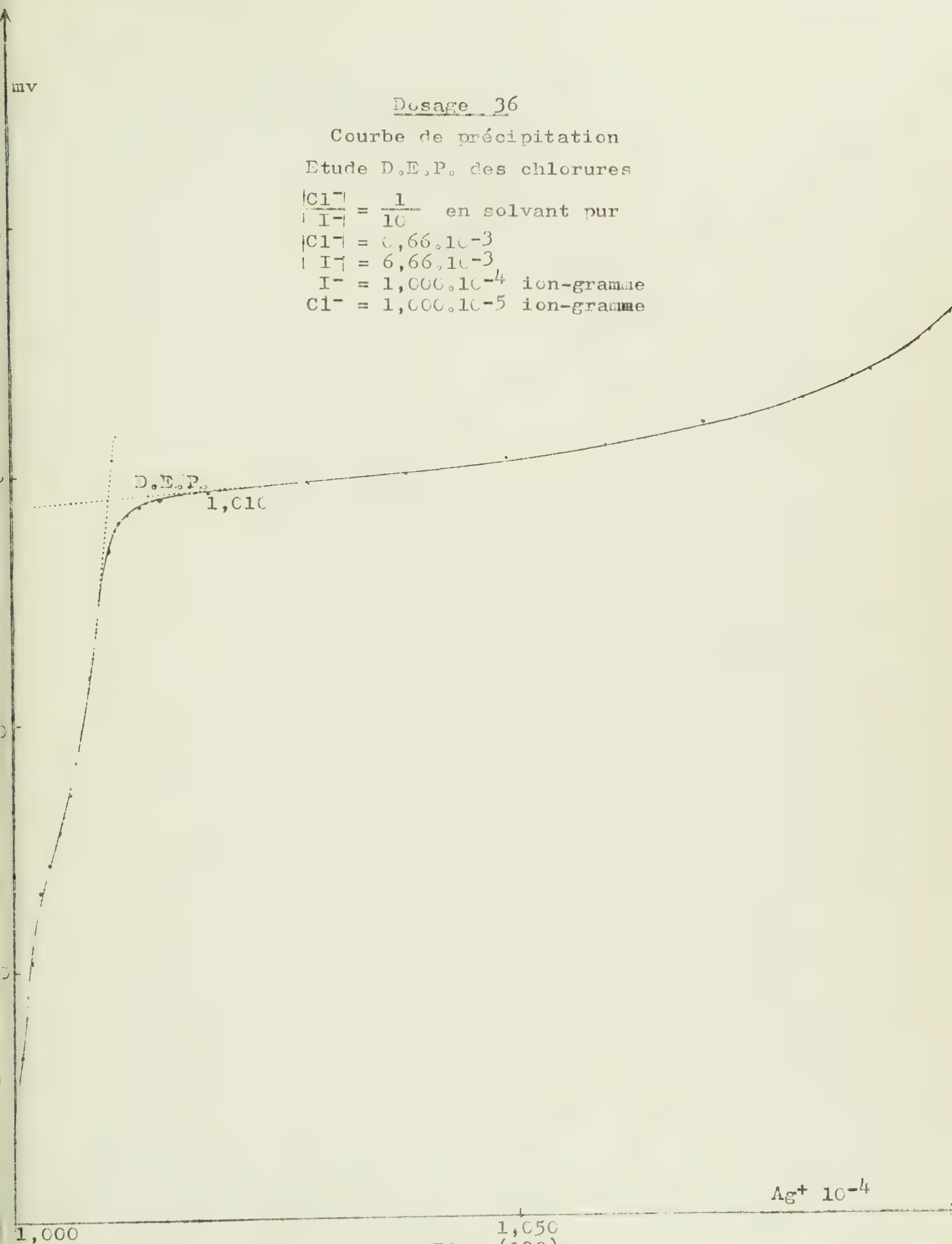


Fig. (139)

Dosage 36

$$\frac{\Delta E}{\Delta Ag} = 25.10^{-9}$$

Les deux points équivalents apparents
des iodures.

$$\frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{1}{10} \text{ en solvant pur}$$

$$[Cl^-] = 6,66.10^{-3}$$

$$[I^-] = 6,66.10^{-3}$$

$$Cl^- = 1.10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

$$I^- = 1.10^{-5} \text{ ion-gramme}$$

$$1,0082.10^{-4}$$

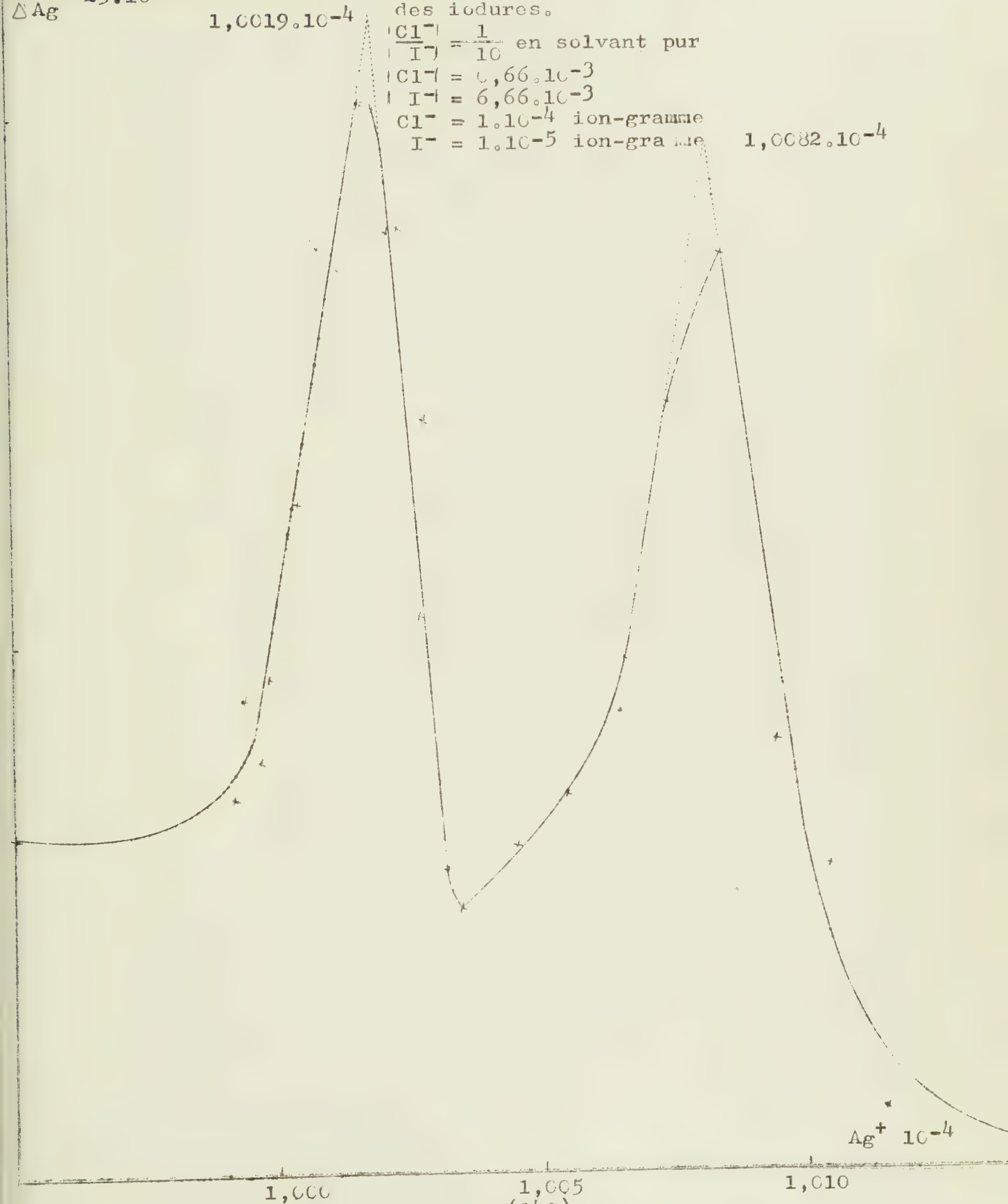


Fig. (14C)

Dosage 36

Environs du point équivalent
des Iodures.

Courbe de l'inverse de la
dérivée.

$$\begin{aligned} \frac{[I^-]}{[Cl^-]} &= \frac{10}{12} \quad \text{en solvant pur} \\ [Cl^-] &= 0,66 \cdot 10^{-4} \quad \text{ion-gramme} \\ [I^-] &= 6,66 \cdot 10^{-4} \quad \text{ion-gramme} \\ [Cl^-] &= 1,000 \cdot 10^{-5} \quad \text{ion-gramme} \\ [I^-] &= 1,000 \cdot 10^{-4} \quad \text{ion-gramme} \end{aligned}$$

10 7
1/y'

00

00

00

00

1,0083

Ag⁺ 10⁻⁴

1,000

1,0017

Fig. (141)

1,010

Dosage 36

Environs du point équivalent des chlorures

Courbe de la dérivée

$$\frac{\Delta E}{\Delta Ag} = 2 \cdot 10^{-7}$$

$$\frac{Cl^-}{I^-} = \frac{1}{10} \text{ en solvant pur}$$

$$Cl^- = 0,66 \cdot 10^{-3}$$

$$I^- = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$Cl^- = 1,000 \cdot 10^{-5} \text{ ion-gramme}$$

$$I^- = 1,000 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

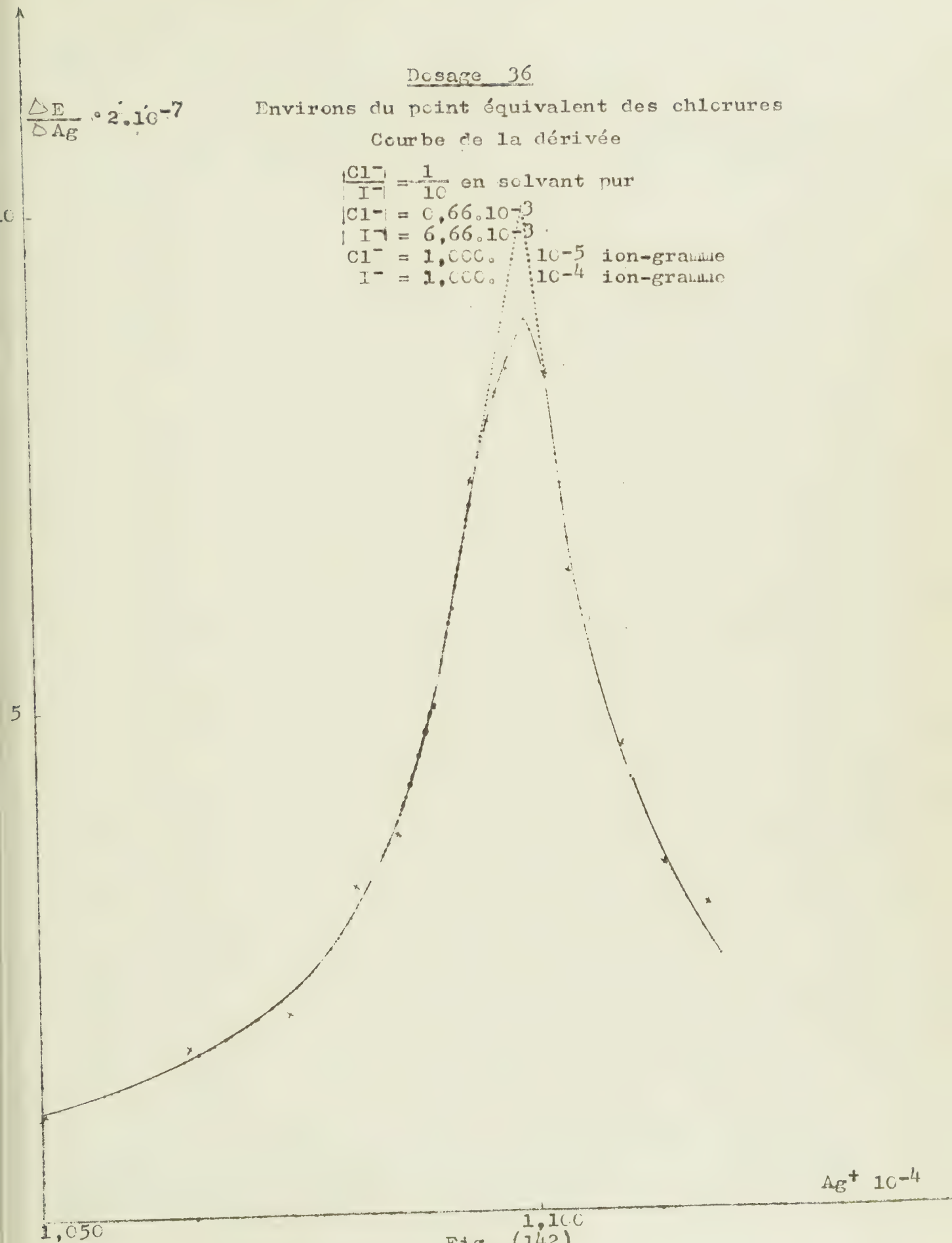


Fig. (142)

$$\frac{\Delta Ag}{\Delta E_s} 5.10^6$$

Dosage 36

Environs du point équivalent des
Chlorures

Résultat théorique = $1,0100.10^{-4}$

Résultat d'après $1/y' = (1,00980 \pm 0,0030)10^{-4}$

$$\frac{[Cl^-]}{[I^-]} = \frac{1}{10} \text{ en solvant pur}$$

$$[Cl^-] = 0,66.10^{-3}$$

$$[I^-] = 6,66.10^{-3}$$

$$Cl^- = 1,000.10^{-5} \text{ ion-gramme}$$

$$I^- = 1,000.10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

Courbe de l'inverse de la dérivée.

00

00

00

00

1,098

$Ag^+ 10^{-4}$

1,050

1,100

Fig. (143)

Observations : 1) Stabilité des potentiels: cette stabilité est très bonne, jusqu'au potentiel +57,2 mv, correspondant au point $1,0050 \cdot 10^{-4}$; en ce point, il est noté une légère instabilité, mais cette instabilité est très faible par rapport à celle observée dans les dosages à la même concentration, de I^- seul : il semble donc que les chlorures soient un facteur de stabilisation des potentiels dans ce dosage.

2) Nature du précipité : le précipité reste colloïdal tout au long du dosage : la faible quantité d'ions Cl^- semble donc stabiliser la suspension colloïdale, alors qu'en solution I^- seul, il avait été observé une floculation entre les deux points apparents du dosage des iodures.

3) La courbe de précipitation est représentée à petite échelle sur la fig. (136) : l'ascension de la courbe est très importante à l'approche du point équivalent des iodures ; elle est plus modérée pour les chlorures ; le passage de la précipitation des iodures à celle des chlorures se manifeste très nettement sur la courbe, bien que la concentration initiale en ions I^- soit 10 fois celle des ions Cl^- .

Sur la Fig. (137) le point équivalent des iodures est représenté avec une échelle pour l'abscisse 10 fois plus importante que sur la figure précédente, celle de l'ordonnée étant identique. Sur ce graphique, les deux points équivalents sont très apparents.

Le point équivalent des chlorures est représenté sur la fig. (138) également à grande échelle ; on observe que la courbe de précipitation est symétrique au point équivalent des chlorures.

L'étude de la courbe de précipitation peut se faire également à l'aide de la courbe des dérivées ; sur la fig. (140) le dédoublement du point équivalent des iodures apparaît de façon fort nette : l'importance de ces deux points apparents, est du même ordre de grandeur ; il n'y a plus de symétrie, et l'ensemble révèle la complexité du phénomène de précipitation, au niveau du point équivalent des iodures : on remarquera les changements brusques d'orientation ; on remarquera également que les pentes des dérivées des deux points équivalents, prises deux à deux, sont très voisines.

La courbe de la dérivée au point équivalent des chlorures, fig. (142) est sensiblement symétrique, si ce n'est un léger basculement vers la zone excès d'ions Ag^+ du sommet de la courbe de la dérivée ; les iodures précipités semblent donc n'intervenir que très faiblement sur la précipitation des ions Cl^- .

L'étude de la courbe de précipitation peut se faire également par l'étude de la courbe de l'inverse de la dérivée ; dans la zone du point équivalent des iodures, fig. (141)

les deux points équivalents apparents ont toujours la même importance ; les pentes des deux courbes, prises deux à deux, sont fort voisines, sauf pour la pente en excès d'ions I^- , du deuxième point équivalent, qui, introduisant dans cet ensemble, une asymétrie, semble montrer que le phénomène perturbateur qui est à l'origine du dédoublement du point équivalent, se manifeste dans cette zone.

Donc, le phénomène du dédoublement du point équivalent, déjà observé sur les solutions pures d'ions I^- à une concentration initiale de l'ordre de $7,10^{-3}$, est toujours aussi important même en présence de $1/10$ d'ions Cl^- .

4) Les différentes méthodes qui ont été utilisées, donnent des résultats comparables ; on remarquera d'abord que le dosage global ($I^- + Cl^-$) donne un résultat qui diverge au maximum de $-3,5/1.000$, d'après med, les valeurs étant par défaut ; par contre, le dosage des iodures donne un résultat en excès de l'ordre de $0,8/1.000$, si comme dans le cas du dosage d'un seul ion I^- , on retient comme point équivalent empirique, le deuxième point équivalent apparent des iodures ; il en résulte que l'ion Cl^- est alors dosé par défaut avec une erreur de l'ordre de $8/100$; par contre, si l'on retient comme point équivalent le premier point équivalent apparent, le dosage des iodures est obtenu de façon satisfaisante, avec un excès de $1,8/1.000$ seulement ; quant à l'ion Cl^- , selon la méthode, la précision va de 2 % (MD, md et MED) à 5 % (MED). Le choix du premier point équivalent apparent est légitime par le fait que pour des concentrations relatives plus élevées en Cl^- (voir plus loin), le deuxième point équivalent disparaît pratiquement.

Une application de la méthode de dosage par D.E.P. est parfaitement possible.

D.E.P. peut être déterminé avec précision dans le cas du dosage 36 ; la marche du calcul est la suivante :

a) Il faut réunir quelques données de base telles que la valeur même de D.E.P., celle du potentiel équivalent trouvée dans le dosage 36 par la méthode MED par exemple ; il faudra également déterminer la valeur de E^0 à la température d'expérience, ainsi que celle de RT/nF à cette même température ; enfin, il nous faudra connaître le volume au point D.E.P.

b) Dans un deuxième temps, on calculera le produit de solubilité, en utilisant la formule théorique qui permet de déterminer cette valeur, en connaissant le potentiel au point équivalent de la courbe, et en un autre point de la courbe, qui sera choisi dans une zone où la courbe de précipitation semble régulière ; ce point permettra de déterminer une différence de potentiel avec le point équivalent, suffisamment importante pour que le calcul de ce produit de solubilité soit suffisamment précis.

c) Enfin, après avoir calculé le décalage systématique des potentiels expérimentaux et théoriques de la courbe, en comparant le potentiel au point équivalent expérimental, à celui qui permet de calculer le produit de solubilité, on calculera la concentration en ions Ag^+ au point D.E.P. A partir de cette valeur, et en utilisant la relation du produit de solubilité, on déterminera aisément la concentration des ions Cl^- au point D.E.P. et en tenant compte du volume de la solution en ce point, on en déduira aisément la quantité initiale d'ions Cl^- .

Application numérique.

1°) Les données initiales.

a) Début de précipitation des chlorures au point $1,0100 \cdot 10^{-4}$, avec un potentiel de +190 mv.

b) Potentiel équivalent au point MED = $1,100 \cdot 10^{-4}$
E = 4286,3

c) E° à 18°C.

En utilisant les valeurs de E° à 15° et à 20°, que l'on retrouvera dans la partie théorique, on détermine la valeur : E = 556,1 mv.

d) De même pour RT/nF on détermine la valeur 57,76.

e) Volume au point équivalent	$\text{I}^- = 16,9 \text{ cm}^3$
" " "	$\text{Cl}^- = 19,7 \text{ cm}^3$
" " "	DEP $\text{Cl}^- = 17,9 \text{ cm}^3$

2°) Calcul de P_{ClAg}

a) Premier point : le point équivalent : +286,3 au point $1,100 \cdot 10^{-4}$.

b) Deuxième point choisi : $1,080 \cdot 10^{-4}$ dont le potentiel est +231,8 mv.

Par conséquent, l'abaissement de potentiel est de -54,5 mv pour un décalage dans la courbe de titrage de la valeur $0,020 \cdot 10^{-4}$ et pour un volume voisin de 17,8 cm³.

c) Ce décalage permet de calculer que la différence des concentrations entre ces deux points est de :

$$-54,5/57,8 = \log \text{Ag}^+$$

soit $[\text{Ag}^+] = 1,1369 \cdot 10^{-1}$.

En appliquant la formule théorique qui permet dans ces conditions de calculer P_{ClAg} , on effectue les calculs suivants :

$$P_{ClAg} = \frac{\frac{-0,020 \cdot 10^{-4}}{0,0124} \cdot 1,1369 \cdot 10^{-1}}{(1,1369 \cdot 10^{-1})^2 - 1}$$

d'où

$$P = 1,4636 \cdot 10^{-5}$$

et

$$P = 1,3674 \cdot 10^{-10}$$

3°) Calcul de la concentration initiale de Cl^- .

a) Le potentiel équivalent théorique, calculé à partir du produit de solubilité obtenu ci-dessus, donne le potentiel de +271,0 mv, par application de la formule :

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \cdot \log [Ag^+]$$

Comme la valeur expérimentale est de +286,3 mv, les potentiels expérimentaux sont donc supérieurs de +15,3 mv au potentiel théorique et par conséquent le décalage sera de -15,3 mv.

b) D.E.P. a donc pour valeur vraie :

$$190 \text{ mv} - 15,3 = 174 \text{ mv}$$

ce qui correspond à la concentration en ions Ag^+ égale à $2,520 \cdot 10^{-7}$.

c) Calcul de la concentration initiale en ions Cl^- au point D.E.P.

En appliquant la relation des produits de solubilité, on a :

$$[Cl^-] = \frac{1,3674 \cdot 10^{-10}}{2,520 \cdot 10^{-7}} = 5,426 \cdot 10^{-4}$$

d) Calcul de la concentration initiale en ions Cl^- .

Comme au point D.E.P., $1,010 \cdot 10^{-4}$, le volume est de 17,9 cm³, il s'en suit que la concentration initiale en ions Cl^- est :

$$[Cl^-] = 5,426 \cdot 10^{-4} \cdot 17,9 \cdot 10^{-3} = 0,971 \cdot 10^{-4}$$

THE
JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

1891

THE
JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE
JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE
JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE
JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE
JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE
JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

THE
JOURNAL OF THE
ROYAL ANTHROPOLOGICAL INSTITUTE

L'ion Cl^- est donc dosé avec une précision d'environ 3 % et par conséquent avec un résultat de l'ordre de celui obtenu par les méthodes classiques, plus particulièrement MED.

Conclusion sur le dosage 36.

Avec $|\text{I}^-|/|\text{Cl}^-| = 10$, la stabilité des potentiels a été excellente, le précipité a été stabilisé à l'état colloïdal par la présence de Cl^- ; le dédoublement du point équivalent, déjà observé dans le cas du dosage de l'ion I^- seul, est à nouveau présent, bien qu'il n'y ait pas de floculation entre les deux points apparents de l'ion I^- ; cette perturbation semble se produire sur la partie du deuxième point équivalent en zone excès I^- ; enfin le dosage global de l'ion ($\text{I}^- + \text{Cl}^-$) est excellent, ainsi que celui de l'ion I^- , si on utilise la méthode MED, et comme point équivalent des iodures, le premier point équivalent apparent. Enfin D.E.P. donne des résultats comparables.

II°) DOSAGES EFFECTUES AVEC UN RAPPORT $|\text{I}^-|/|\text{Cl}^-| = 1$.

Le dosage 37 a été réalisé dans ces conditions ; nous l'étudierons de la même manière que précédemment ; les observations suivront l'étude de la fiche technique.

Prise d'essai =

$\text{I}^- = 12,693 \text{ mg} = (1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$
 $\text{Cl}^- = 3,546 \text{ mg} = (1,000 \pm 0,0015) \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}.$

Volume de la solution =

Volume initial = 14 cm³

Volume au point équivalent des bromures = 15 cm³

Volume au point équivalent des chlorures = 16 cm³

Concentrations initiales pour un volume de 15 cm³ =

$|\text{I}^-| = 0,846 \text{ mg/cm}^3$, soit $66 \cdot 10^{-3} \text{ ion-gramme}$
 $|\text{Cl}^-| = 0,236 \text{ mg/cm}^3$, soit $6,6 \cdot 10^{-3} \text{ ion-gramme}.$

Ions étrangers = les ions nécessaires à l'électroneutralité.

Force ionique =

Températures = 18,6°C

pH = 6

Potentiels au voisinage du point équivalent :

1°) Premier point équivalent des iodures.

$Ag^+ \cdot 10^{-4}$	$E_{L.V}$	$(\Delta E / \Delta Ag^+) 2 \cdot 10^{-8}$	$(\Delta Ag^+ / \Delta E) \cdot 5 \cdot 10^9$
1,0000	-62,1		
1,0002	-54,6	6,5	0,154
1,0004	-47,4	7,2	0,139
1,0006	-39,9	7,5	0,133
1,0008	-31,2	7,7	0,130
1,0010	-22,2	9,0	0,111
1,0012	-13,4	8,8	0,114
1,0014	- 5,7	7,7	0,130

2°) Deuxième point équivalent des iodures.

1,0014	- 5,7		
1,0016	+ 3,5	9,2	109
1,0018	+11,4	7,9	127
1,0020	+16,5	5,5	182
1,0025	+24,8	3,16	316
1,0030	+33,3	3,60	278
1,0035	+47,5	3,28	305
1,0040	+49,0	2,60	383
1,0045	+54,2	2,08	481

3°) Point équivalent des chlorures.

$Ag^+ \cdot 10^{-4}$	$E_{L.V}$	$(\Delta E / \Delta Ag^+) 2 \cdot 10^{-7}$	$(\Delta Ag / \Delta E) 5 \cdot 10^9$
1,996	+246,4		
1,998	+251,6	5,2	193
2,000	+257,4	5,8	173
2,002	+242,2	6,8	147
2,004	+271,4	7,2	139
2,006	+279,2	7,8	128
2,008	+287,4	8,2	122
2,010	+294,1	6,7	149
2,012	+299,7	6,6	152
2,014	+304,7	5,0	200
2,016	+309,3	4,4	228

Résultats :	Iodures		Iodures plus
	1er point équivalent	2ème point équivalent	chlorures
MD = Li_d =	$1,0009 \cdot 10^{-4}$	$1,0028 \cdot 10^{-4}$	$2,007 \cdot 10^{-4}$
MED =	$1,00125 \cdot 10^{-4}$	$1,0048 \cdot 10^{-4}$	$2,0067 \cdot 10^{-4}$
Li_{ed} =	$1,009 \cdot 10^{-4}$	$1,0048 \cdot 10^{-4}$	$2,0056 \cdot 10^{-4}$

Dosage 37

Zone du point équivalent des iodures.

$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = 1 \text{ en solvant pur}$$

$$[I^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$[Cl^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$I^- = 1,000 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

$$Cl^- = 1,000 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

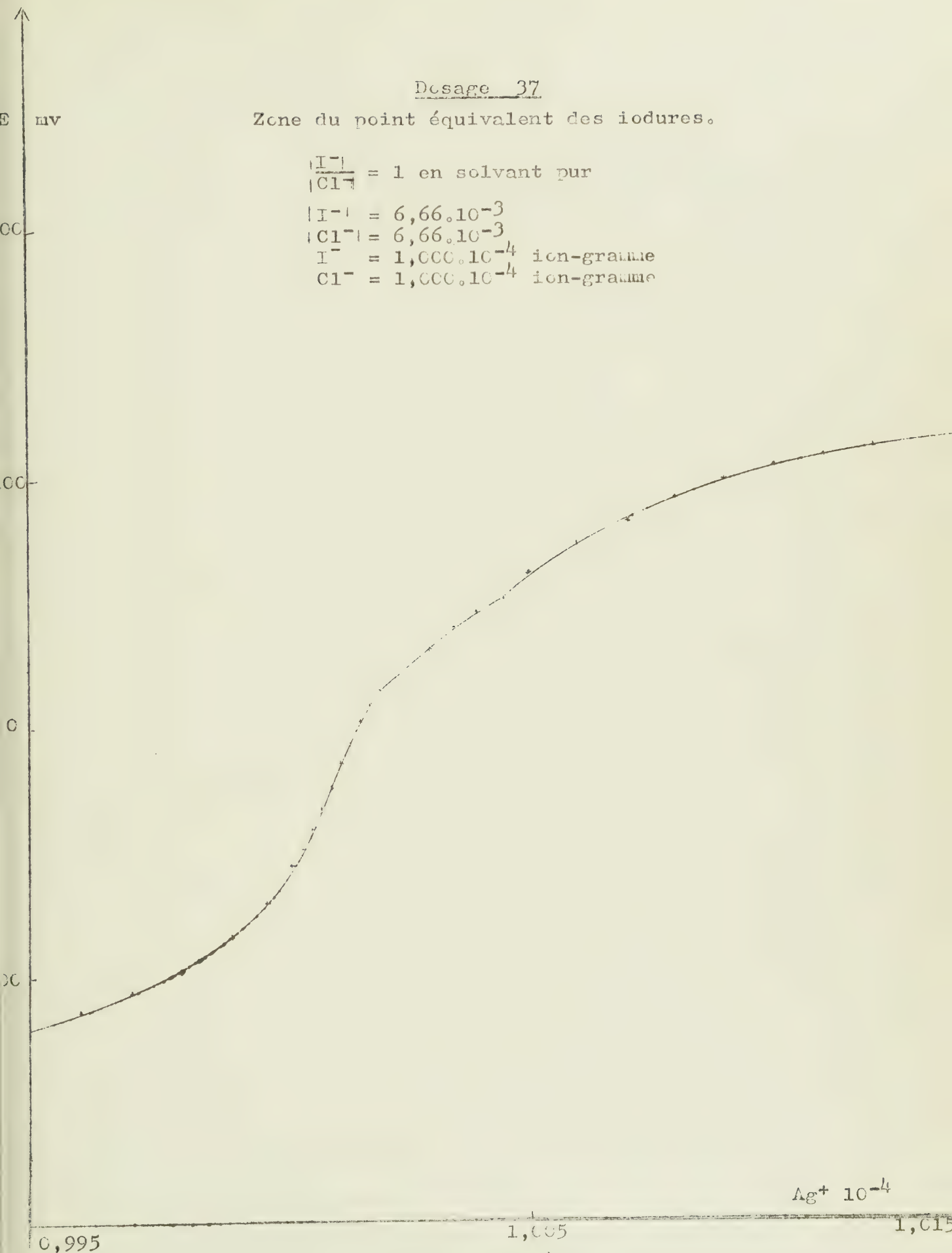


Fig. (142)

Dosage 37

Courbe de précipitation $E_{mv} = f(Ag^+)$

Zone du point équivalent des chlorures

$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = 1$ en solvant pur

$[I^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$

$[Cl^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$

$I^- = 1,000 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme

$Cl^- = 1,000 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme

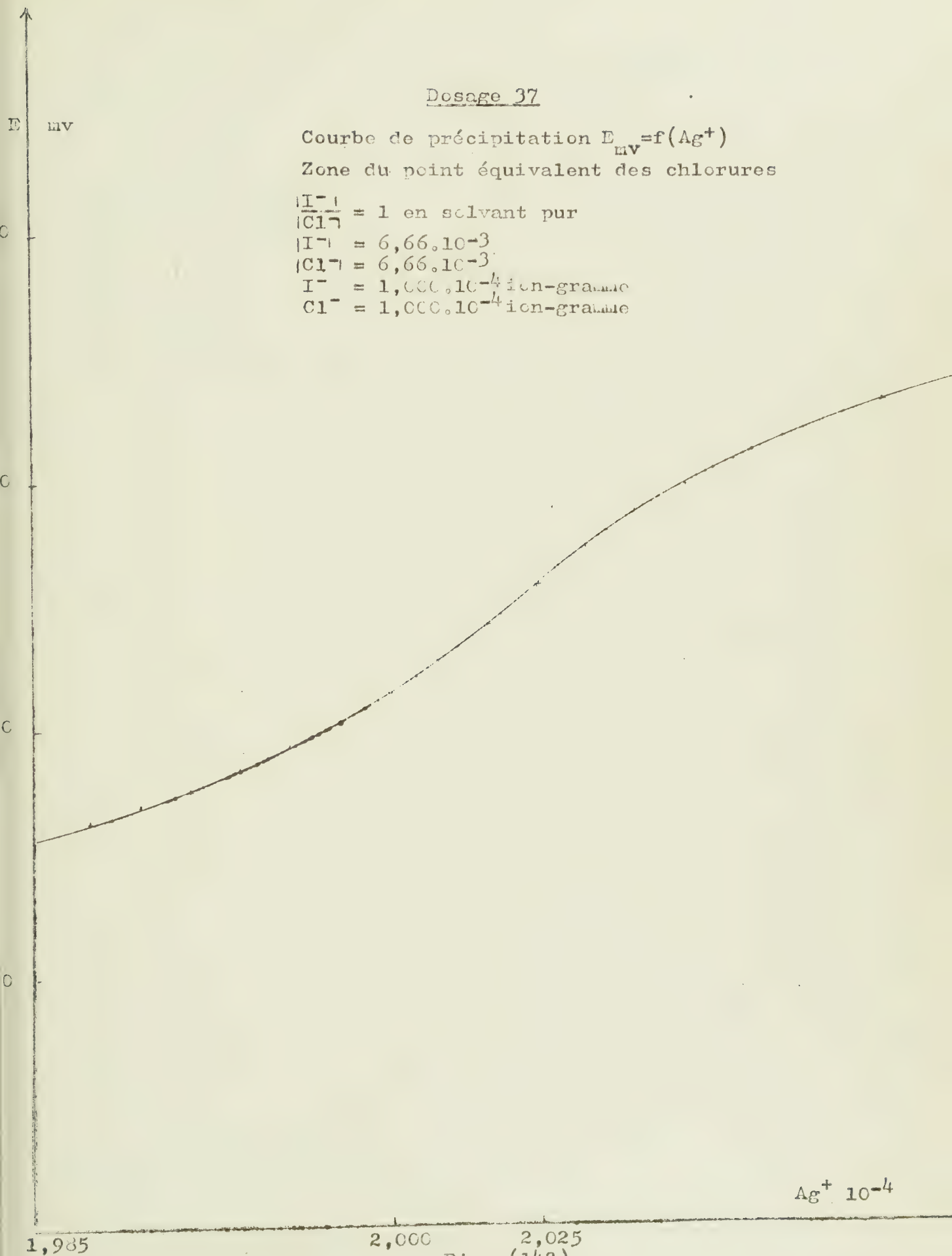


Fig. (143)

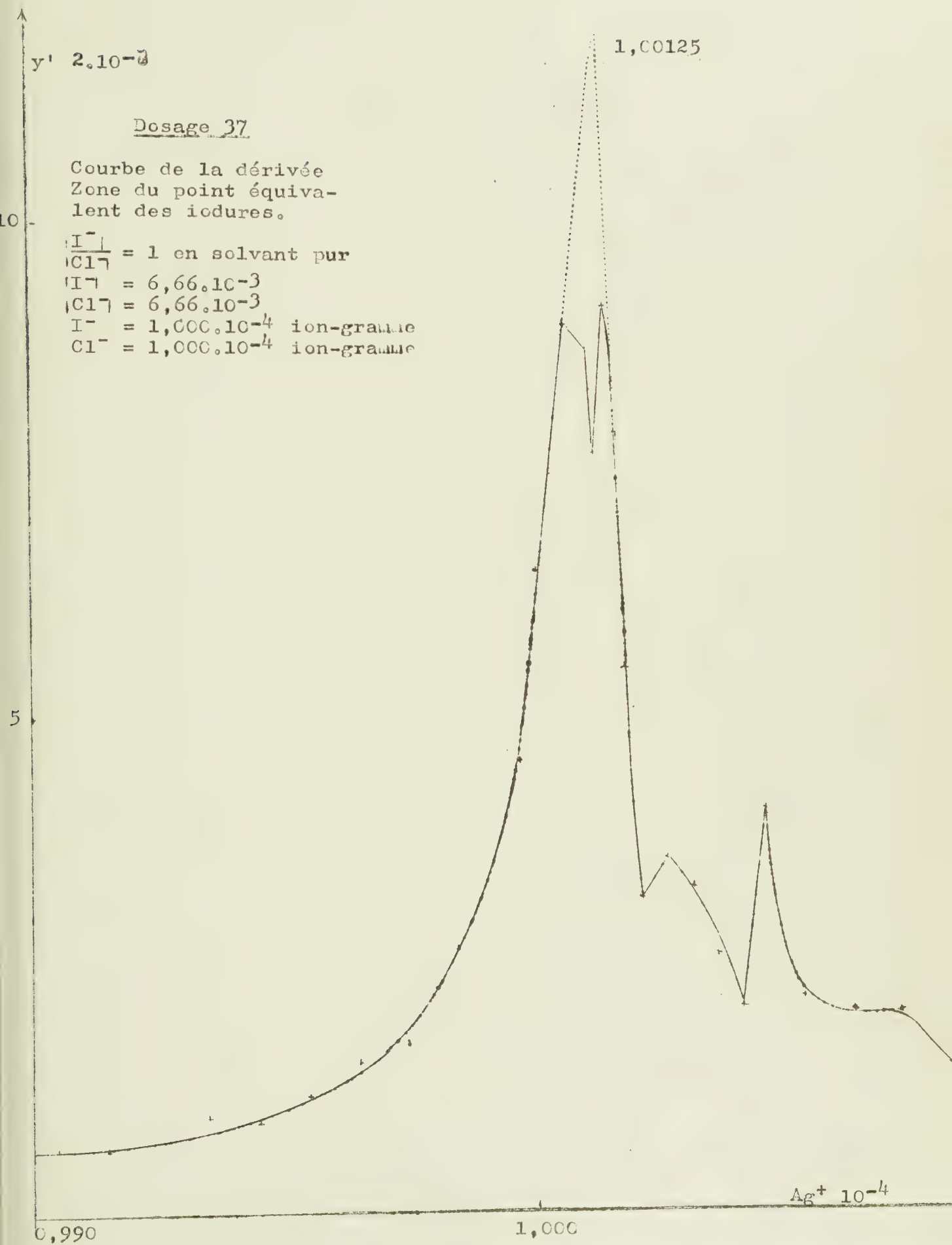


Fig. (144)

$$\frac{\Delta E}{\Delta Ag} \cdot 2 \cdot 10^{-7}$$

Dosage 37

Courbe de la dérivée
Zone du point équiva-
lent des chlorures.

$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = 1$ en solvant pur

$[I^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$

$[Cl^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$

$I^- = 1,000 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme

$Cl^- = 1,000 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme

10

2,0067

5

$Ag^+ 10^{-4}$

2,000

2,005

2,010

Fig. (145)

$\frac{Ag}{E} = 2.10^{-8}$

Dosage 37

Courbe de l'inverse
de la dérivée
Zone du point équi-
valent des iodures.

$\frac{I^-}{Cl^-} = 1$ en solvant pur
 $I^- = 6,66.10^{-3}$
 $Cl^- = 6,66.10^{-3}$
 $I^- = 1,000.10^{-4}$ ion-gramme
 $Cl^- = 1,000.10^{-4}$ ion-gramme

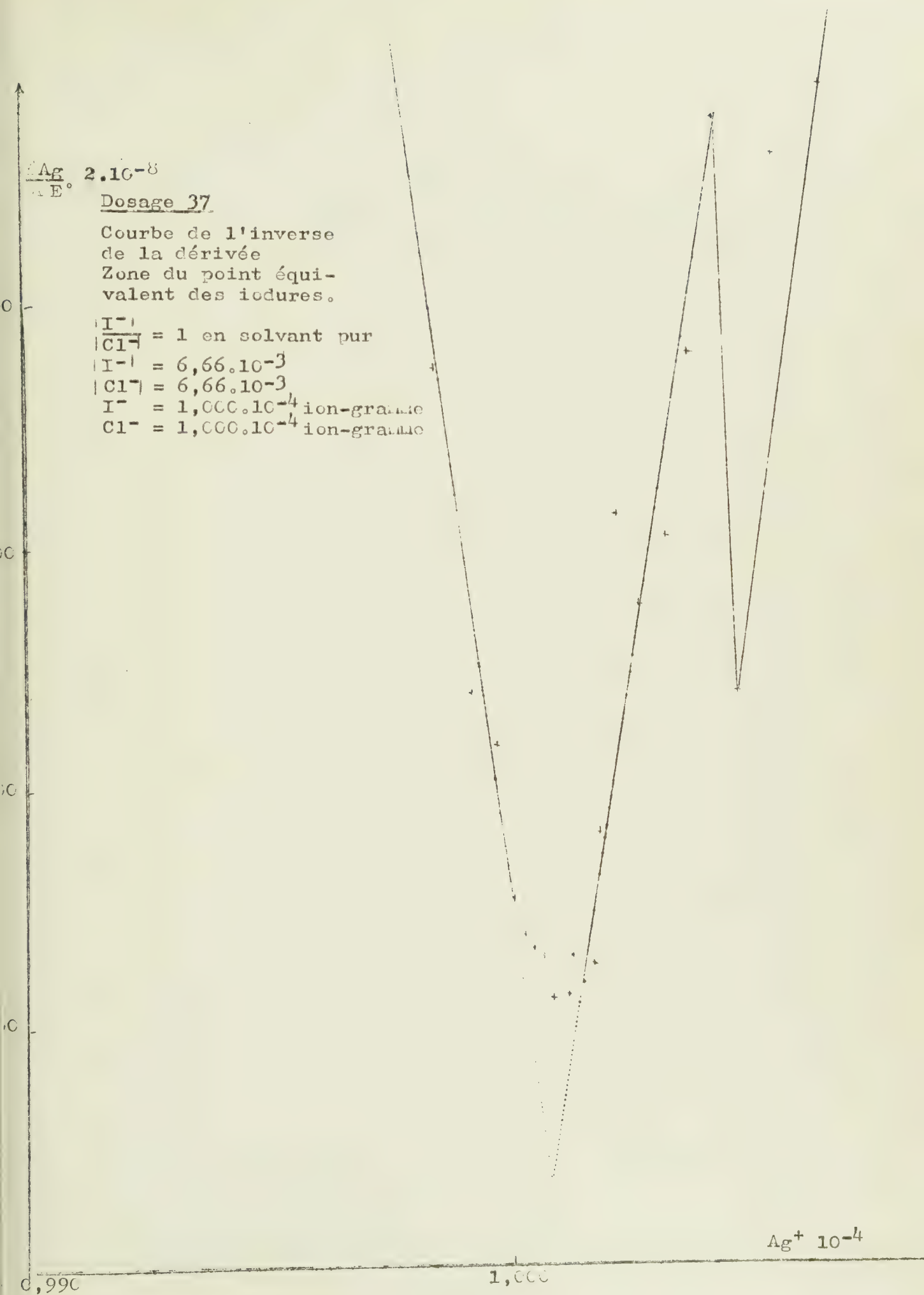


Fig. (146)

$$\frac{\Delta Ag}{\Delta E} \cdot 5 \cdot 10^9$$

Dosage 37

Courbe de l'inverse de la dérivée
Zone du point équivalent des chlorures.

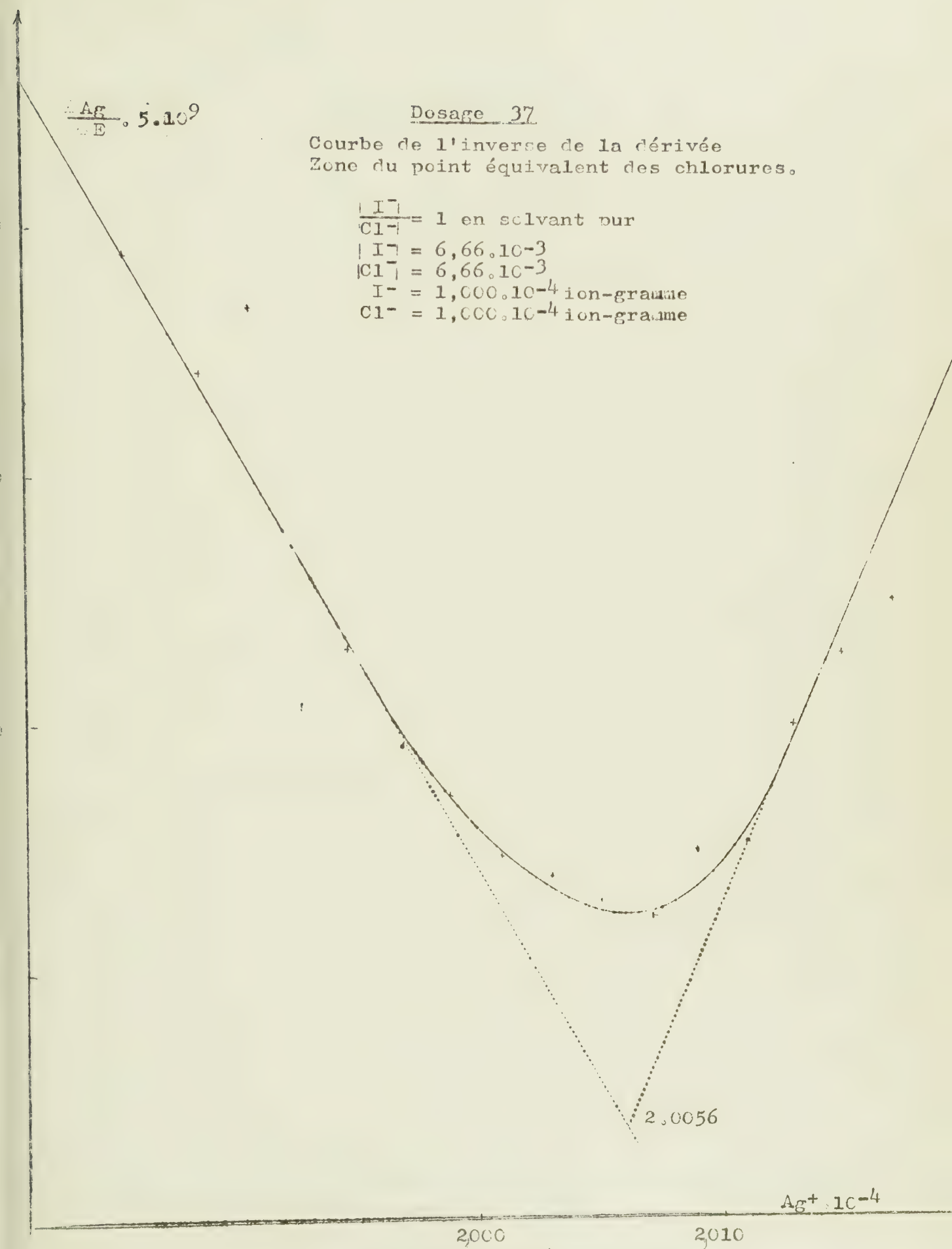
$$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = 1 \text{ en solvant pur}$$

$$[I^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$[Cl^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$I^- = 1,000 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

$$Cl^- = 1,000 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$$



2000
Fig. (147)

2010

$Ag^+ \cdot 10^{-4}$

Dosage 37

Courbe de précipitation
Zone de début de précipitation des chlorures.

$\frac{[I^-]}{[Cl^-]} = 1$ en solvant pur

$[I^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$

$[Cl^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$

$I^- = 1,000 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme

$Cl^- = 1,000 \cdot 10^{-4}$ ion-gramme

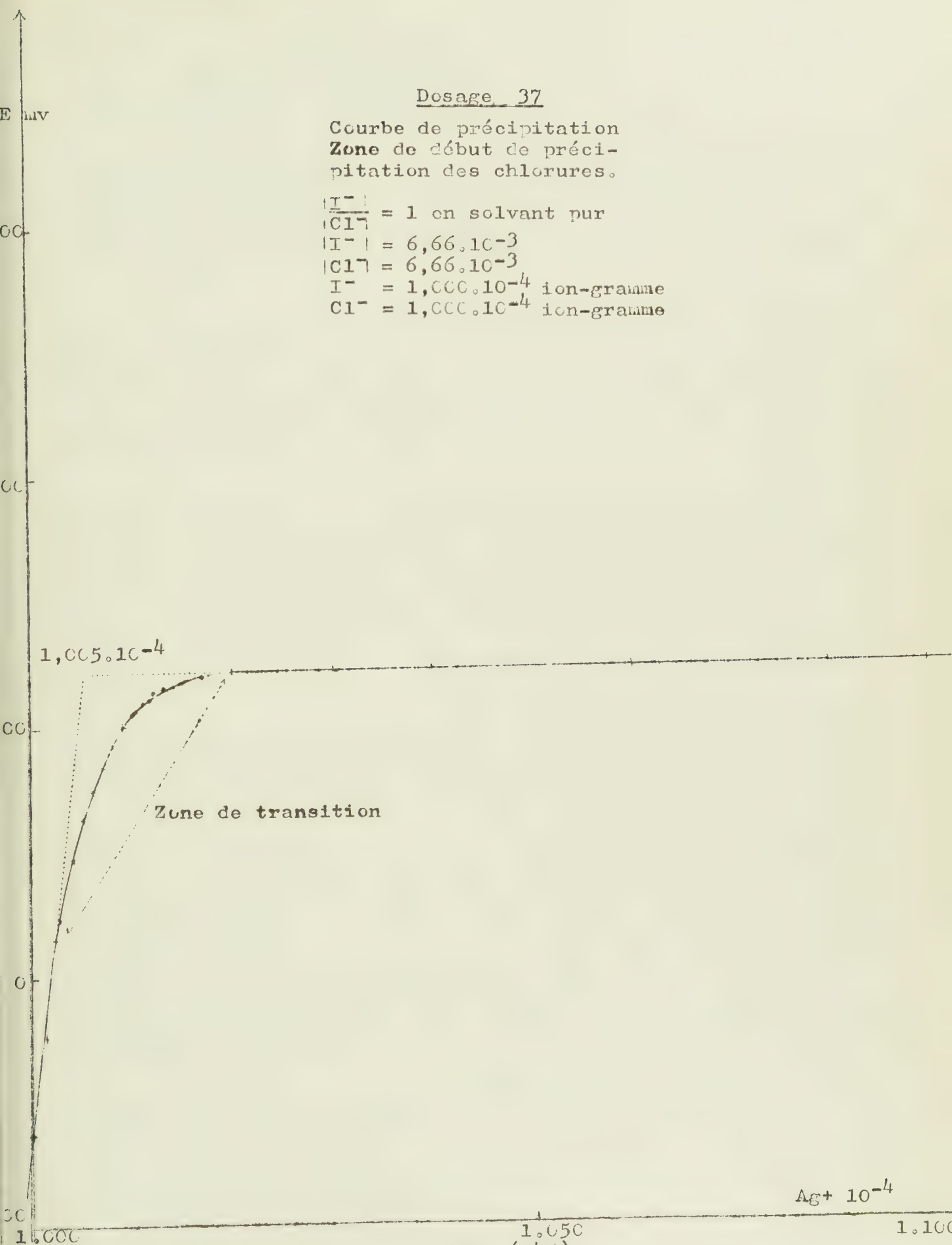


Fig. (148)

Chlorures par différence

MD = md =	$1,0061.10^{-4}$
MED =	$1,0055.10^{-4}$
med =	$1,0047.10^{-4}$

Observations : 1) Stabilité des potentiels : les potentiels sont très stables ou stables tout au long du dosage, et il semble que les chlorures en quantité initiale aussi importante que celle des iodures, soient un facteur de stabilisation des potentiels. Même au moment de la floculation qui est brutale, il n'a pas été observé d'instabilité notable des potentiels.

2) Le précipité est à l'état colloïdal jusqu'à l'approche du point équivalent des chlorures, pour le potentiel +226,4 mV correspondant à $1,984.10^{-4}$ d'ions Ag^+ ajoutés à la solution : la floculation se produit donc en fin de titrage des chlorures, alors qu'en solution pure, la floculation se produisait entre les deux points équivalents apparents des iodures, et qu'avec une concentration $|I^-|/|Cl^-| = 10$, le précipité était resté à l'état colloïdal tout au long du dosage.

3) L'ensemble de la courbe de précipitation est régulière, et comprend deux parties bien distinctes : la première correspondant au dosage des iodures, la deuxième à celle des chlorures ; on étudiera plus particulièrement les environs du point équivalent du dosage des iodures, la zone de transition dosage des iodures-dosage des chlorures, avec tracé du D.E.P.; enfin on examinera la zone du point équivalent des chlorures.

a) La zone du point équivalent des iodures.

Sur la fig. (142), qui représente, à une grande échelle, les environs immédiats de ce point équivalent, on remarquera que la courbe de précipitation devient quelque peu irrégulière, entre les points $1,002.10^{-4}$ et $1,005.10^{-4}$; une étude beaucoup plus précise est faite à l'aide de la dérivée fig. (144), où l'on remarque une nette irrégularité aux environs même du maximum de la dérivée ; après un premier point équivalent, très marqué, on relèvera au point $1,0047.10^{-4}$, un pic secondaire, qui est loin de se manifester avec autant d'importance, que dans le cas des dosages de I^- seul ou de $|I^-|/|Cl^-| = 10$; dans le cas de I^- seul, c'était le deuxième point équivalent qui était le plus important, et dans le cas de $|I^-|/|Cl^-| = 10$, les deux points équivalents apparents étaient sensiblement équivalents ; dans le cas du dosage 37, le premier point équivalent est pratiquement le seul notable, le deuxième n'étant plus qu'un faible rappel du deuxième point équivalent apparent, mis en évidence dans les dosages I^- seul, ou avec $|I^-|/|Cl^-| = 10$.

Ce phénomène se retrouve bien entendu sur la courbe de l'inverse de la dérivée, fig. (146).

Si l'on considère les valeurs quantitatives, le premier point équivalent apparent, qui est le plus important, est le plus proche du point équivalent attendu, le deuxième donnant nettement une valeur par excès ; donc, en présence de chlorures, nous observons une inversion du phénomène de dédoublement du point équivalent par rapport à celui observé en solution pure d'ions I^- , le premier point équivalent devenant de plus en plus important, comme la concentration des ions Cl^- augmente.

b) La zone de transition iodures-chlorures.

Cette zone est représentée à une grande échelle sur la fig. (148); on remarque une stabilisation très nette de l'accroissement des potentiels, à partir du point $1,020 \cdot 10^{-4}$, succédant à une zone, dont les potentiels variaient de façon importante d'un point à un autre de la courbe : le raccordement des deux courbes se fait de manière asymptotique.

Si l'on compare les courbes correspondantes des zones de transition I^- à Cl^- , des dosages 36 et 38, on remarque que les différentes courbes se séparent les unes des autres après que le point équivalent théorique des iodures soit légèrement dépassé ; donc, l'ion Cl^- ne commence à être entraîné dans le précipité que lorsque le point équivalent des iodures est nettement dépassé, comme cela pouvait être supposé, étant donné les valeurs des produits de solubilité et des concentrations présentes ; il se forme ainsi une zone de transition dont l'existence est révélée par le raccordement asymptotique de la courbe de précipitation des iodures à celle de la courbe de précipitation des chlorures.

Egalement, BIFFL et TEZAK (296), par une étude de la coagulation des mélanges de deux halogénures, sous l'influence de NO_3K , ont montré (pour Cl^- et I^- , et, Cl^- et Br^- , que l'on passe très rapidement au point équivalent de l'halogénure le plus insoluble, des valeurs caractérisant la coagulation de IAg ou $BrAg$, seul à celles de $ClAg$ seul.

Cette zone de transition introduit une déformation de la courbe de précipitation après le point équivalent théorique des iodures, si bien qu'il peut sembler, à un examen rapide de la courbe de précipitation, que le point équivalent des iodures est déplacé vers les valeurs en excès, par la présence d'ions Cl^- .

c) La zone du point équivalent des chlorures.

Cette zone semble régulière si l'on ne considère d'abord que la courbe de précipitation qui est représentée à grande échelle sur la fig. (143).

Cependant par une étude plus fine, à l'aide des courbes de la dérivée et de son inverse, on remarquera :

- sur la courbe de la dérivée, fig. (145) une asymétrie à l'approche de MD, ainsi qu'une asymétrie de part et d'autre de la courbe avant les points d'inflexion.

D'autre part, on observe une certaine dispersion des points expérimentaux, relativement à la courbe moyenne qui a pu être tracée, plus particulièrement dans les zones de la courbe de la dérivée situées à l'opposé de MD par rapport aux deux points d'inflexion.

On notera que le précipité a flocculé au point $1,980 \cdot 10^{-4}$, donc dans une zone qui précède la partie de courbe, représentée sur cette fig. (145).

- sur la courbe de l'inverse de la dérivée, fig. (147), mêmes observations.

La cause de cette asymétrie n'est pas évidente ; cependant, on sait, d'après les dosages effectués sur les chlorures seuls, en solutions diluées, que de bonnes courbes de titrage nécessitent l'utilisation d'un additif tel que SO_4H_2 ; aussi, l'usage de SO_4H_2 sera recommandé également dans le cas des dosages mixtes ($\text{I}^- + \text{Cl}^-$), non seulement pour permettre le dosage convenable des iodures, mais également pour régulariser la titration des chlorures.

4) On étudiera d'abord le résultat du dosage des iodures, puis celui des chlorures.

a) Les iodures présentent deux points équivalents, mais seul le premier peut être utilisé pour un dosage quantitatif, le deuxième pouvant être confondu, éventuellement, avec une irrégularité accidentelle de la courbe de précipitation.

Le premier point équivalent expérimental des iodures donne un résultat par excès d'environ 1/1.000, mais cette augmentation n'est pas suffisante pour affirmer que les chlorures ont provoqué cette augmentation de 1/1.000, qui est dans les limites de l'erreur acceptable du fait de l'imprécision estimée acceptable, sur la prise d'essai de l'ion I^- : le dosage des iodures est donc aussi satisfaisant que possible.

b) Le point équivalent des chlorures est par contre, nettement en excès de 5 à 6/1.000 selon les méthodes utilisées : cette erreur par excès semble due à la déformation de la courbe de précipitation dans la zone même du point équivalent des chlorures comme le montre l'examen de la fig. (145) de MED et non pas à une utilisation plus importante que prévue d'ions Ag^+ , pour atteindre le point équivalent des chlorures.

Par conséquent, l'utilisation d'un additif susceptible de régulariser la courbe de précipitation (SO_4H_2) semble être le moyen d'obtenir la localisation du point équivalent des chlorures dans les limites prévues initialement, pour ce point équivalent, étant donné les conditions de l'expérimentation.

La quantité de chlorures initialement présente, se calcule en soustrayant, à la quantité totale dosée ($I^- + Cl^-$), la quantité I^- , dosée dans la première partie de la courbe : aussi la quantité d'ions Cl^- ainsi calculée, additionne algébriquement les erreurs accidentelles (principalement volumétriques) et systématiques (dans le cas où le point équivalent de l'un des halogénures serait déplacé par l'autre halogénure).

Dans le cas du dosage 37, les quantités initiales d'ions Cl^- sont donc selon les différentes méthodes :

$$\begin{aligned} MD = md &= 1,0061 \cdot 10^{-4} \\ MED &= 1,0055 \cdot 10^{-4} \\ med &= 1,0047 \cdot 10^{-4} \end{aligned}$$

valeurs qui sont toutes par excès.

Si l'on envisage une titration en utilisant le début de précipitation extrapolé (D.E.P.) de l'ion Cl^- , la quantité d'ions Cl^- peut théoriquement être calculée avec une grande précision, mais en pratique en l'absence d'ions SO_4H_2 , la précipitation des ions Cl^- ne se réalisant pas de façon idéale, au niveau du point équivalent des ions Cl^- , il est difficile de déterminer avec précision le produit de solubilité de $ClAg$ dans l'expérience qui a été réalisée.

Ainsi, le calcul qui a été effectué dans le cas du dosage 37, a donné finalement une erreur par excès de l'ordre de 10 à 15 %.

Les données initiales étaient les suivantes :

- 1°) D.E.P. = +124,0 mv
- 2°) Potentiel équivalent correspondant à MED = +282,0 mv
- 3°) E° à la température de 18°6 C = +557 mv
- 4°) RT/nF = 57,9 à 18°6 C
- 5°) Volumes au point équivalent :
 - iodures = 16,80 cm³
 - D.E.P. = 17,30 cm³
 - chlorures = 20,39 cm³

Le calcul intermédiaire est le suivant :

1°) Calcul du produit de solubilité de $ClAg$.

- a) Potentiel au point MED, soit à $2,0067 \cdot 10^{-4}$ = +274,4 mv
- b) Potentiel au point $1,9900 \cdot 10^{-4}$ = +234,6 mv
- c) En appliquant la formule $\sqrt{P} = f(E_{Ag^+})$

on aboutit à la valeur :

$$P = 1,271.10^{-5}$$

soit pour

$$P = 1,6129.10^{-10}$$

2°) Calcul de la quantité initiale d'ions Cl^- .

a) Calcul du décalage des potentiels (potentiel de jonction, force ionique...)

Au produit de solubilité $1,6129.10^{-10}$, correspond le potentiel équivalent théorique $+274$ mv.

Le potentiel équivalent MED, étant de $+282,0$ mv, les potentiels mesurés expérimentalement devront être décalés de -8 mv et par conséquent D.E.P. doit être pris égale à $+116,0$ mv au lieu de $124,0$ mv.

En appliquant la formule

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \log [Ag^+]$$

on trouve que la concentration en ions Ag^+ est au point D.E.P., égale à :

$$[Ag^+] = 2,437.10^{-8}$$

b) En utilisant la relation des produits de solubilité

$$[Cl^-] \cdot [Ag^+] = P_{ClAg}$$

et en utilisant la valeur de P_{ClAg} calculée ci-dessus, on détermine la concentration initiale des ions Cl^- correspondant au volume de la solution au point D.E.P.

$$[Cl^-] = 6,618.10^{-3}$$

c) Par conséquent, la quantité initiale d'ions Cl^- contenue dans la prise d'essai est :

$$[Cl^-] = 6,618.10^{-3} \cdot 17,3.10^{-3} = 1,1449.10^{-4}$$

Comme le point D.E.P. a été déterminé avec une bonne précision, si la quantité initiale d'ions Cl^- a été estimée trop grande, c'est que le produit de solubilité a été estimé par excès ; de plus, la courbe de précipitation au voisinage du point équivalent des chlorures ne peut être considérée comme totalement satisfaisante.

Conclusion sur le dosage 37.

Avec $|I^-|/|Cl^-| = 1$, les potentiels ont généralement montré une bonne stabilité, la présence des chlorures, à concentration encore plus importante que dans le dosage 36, étant un facteur de stabilisation des potentiels. Le précipité est à l'état colloïdal jusqu'à la floculation qui se manifeste à l'approche du point équivalent des chlorures.

La courbe de précipitation est dans l'ensemble régulière ; le point équivalent des iodures est encore dédoublé, mais le deuxième point apparent est très discret. La précipitation des chlorures n'apparaît sur la courbe que lorsque le point équivalent des iodures est nettement dépassé ; le raccordement de la courbe de précipitation des iodures et celle des chlorures, se fait de façon asymptotique, entraînant une déformation de la courbe de précipitation après le point équivalent des iodures, ce qui peut laisser croire à un déplacement du point équivalent des iodures sous l'influence de l'ion Cl^- . La zone du point équivalent des chlorures, présente une certaine asymétrie et une dispersion relative des points expérimentaux autour d'une courbe moyenne.

Enfin, si les iodures sont dosables avec une excellente précision, le point équivalent des chlorures est nettement par excès, et conduit, dans l'application d'une méthode de dosage par D.E.P., à une estimation trop élevée du produit de solubilité.

III°) DOSAGES EFFECTUES AVEC UN RAPPORT $|I^-|/|Cl^-| = 0,1$.

Nous étudierons particulièrement le dosage 38, mais certains détails du phénomène de précipitation seront extraits du dosage 40.

Dosage 38

Prise d'essai =	<u>iodures</u>	<u>chlorures</u>
en milligrammes	12,694	35,588
en ion-gramme	$(1,000 \pm 0,0015 \cdot 10^{-4})$	$(10,037 \pm 0,001 \cdot 10^{-4})$

Volume de la solution =

volume initial = 14 cm³
volume au point équivalent de I^- = 16,8 cm³
volume au point D.E.P. = 17,1 cm³
volume au point équivalent de Cl^- = 19 cm³

Concentration pour 15 cm³ de solution.

I^- = 0,846 mg/cm³ = $6,6 \cdot 10^{-3}$ ion-gramme
 Cl^- = 2,372 mg/cm³ = $6,691 \cdot 10^{-2}$ ion-gramme.

Ions étrangers = K^+ et NO_3^- qui sont les ions nécessités par l'électroneutralité.

Force ionique = 0,0735

Température = 19° C

pH = 6

Potentieux au voisinage du point équivalent :

1°) Premier point équivalent des iodures.

$Ag^+ \cdot 10^{-4}$	E_{niv}	$(\Delta E / \Delta Ag) \cdot 25 \cdot 10^{-9}$	$(\Delta Ag / \Delta E) \cdot 4 \cdot 10^9$
1,00000	-75,4		
1,00050	-61,4	7,0	143
1,00075	-53,3	8,1	124
1,00100	-44,1	9,2	109
1,00125	-34,3	9,8	102
1,00150	-25,1	9,2	109
1,00175	-17,2	7,9	127
1,00200	-10,0	7,4	139

2°) Deuxième point équivalent des iodures.

1,00225	-2,8		
1,00250	+3,3	6,1	164
1,00275	+9,3	6,0	167
1,00300	+12,5	3,2	313
1,00350	+21,3	4,4	227
1,00400	+27,3	3,0	333
1,00500	+37,2	2,9	345
1,00600	+45,1	1,9	500

3°) Point équivalent des chlorures.

$Ag^+ \cdot 10^{-4}$	E_{niv}	$(\Delta E / \Delta Ag) 25 \cdot 10^{-9}$	$(\Delta Ag / \Delta E) 4 \cdot 10^9$
10,9495	+383,3		
10,9520	+243,3	5,0	200
10,9545	+249,2	5,9	170
10,9570	+255,3	6,1	163
10,9595	+262,7	7,4	135
10,9620	+270,3	7,6	132
10,9645	+277,2	6,9	145
10,9670	+284,2	7,0	143
10,9695	+290,0	5,8	172

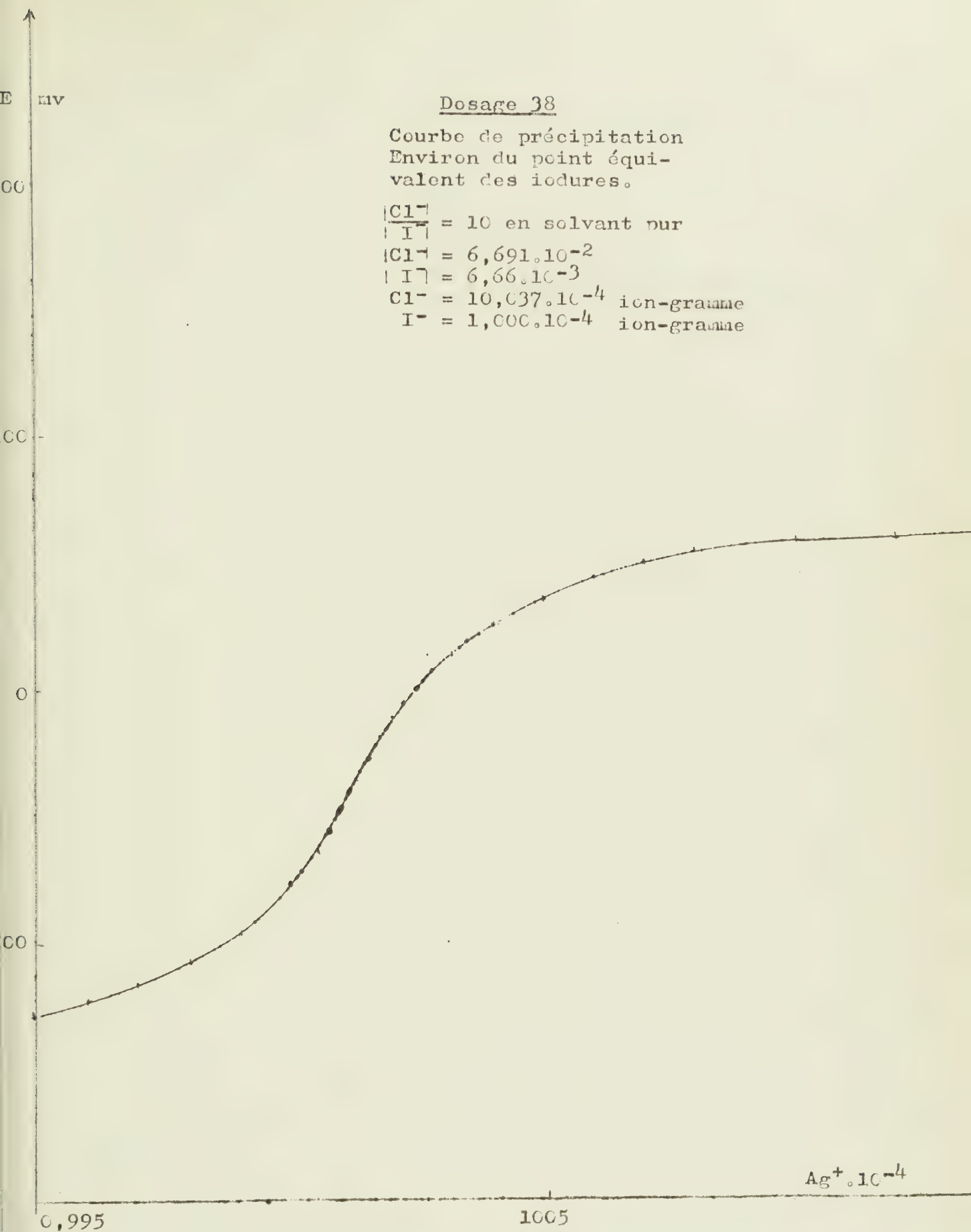


Fig. (150)

$\frac{\Delta E}{\Delta Ag} .2 \ 5.10^{-9}$

Dosage 38

Courbe de la dérivée
Environ du point équi-
valent des iodures

$\frac{[Cl^-]}{[I^-]} = 10$ en solvant pur
 $[Cl^-] = 6,691.10^{-2}$
 $[I^-] = 6,66.10^{-3}$
 $Cl^- = 10,037. \ 10^{-4}$ Ion-gramme
 $I^- = 1,000. \ 10^{-4}$ ion-gramme

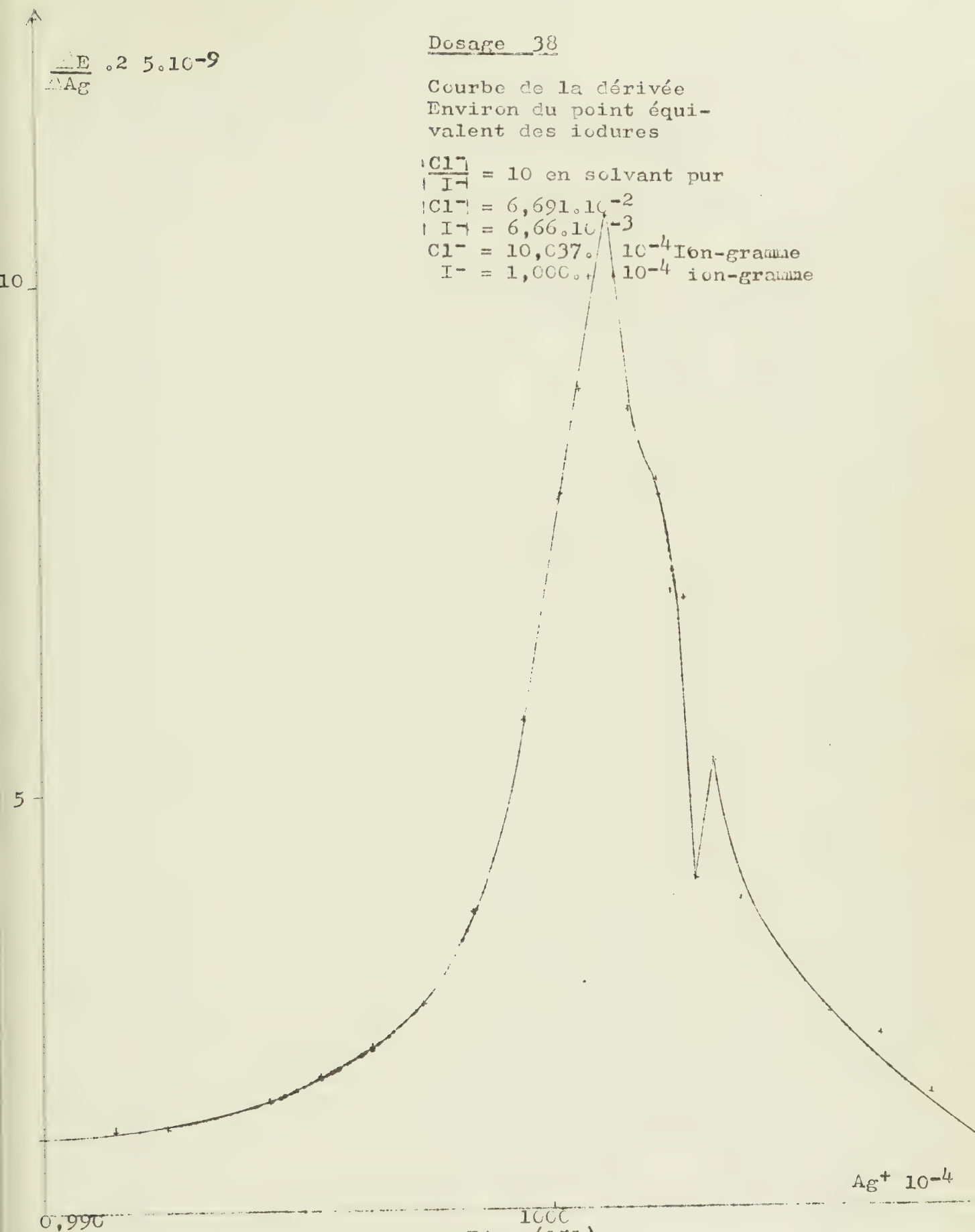


Fig. (151)

$$\frac{\Delta E}{\Delta Ag} = 25.10^{-4}$$

Dosage 38

Courbe de la dérivée
Zone du point équi-
valent des chlorures

$$\begin{aligned} \frac{[Cl^-]}{[I^-]} &= 10, \text{ en solvant pur} \\ [Cl^-] &= 10,037.10^{-4} \\ [I^-] &= 1,000.10^{-4} \\ Cl^- &= 6,691.10^{-2} \text{ ion-gramme} \\ I^- &= 6,66.10^{-3} \text{ ion-gramme} \end{aligned}$$

10L

5

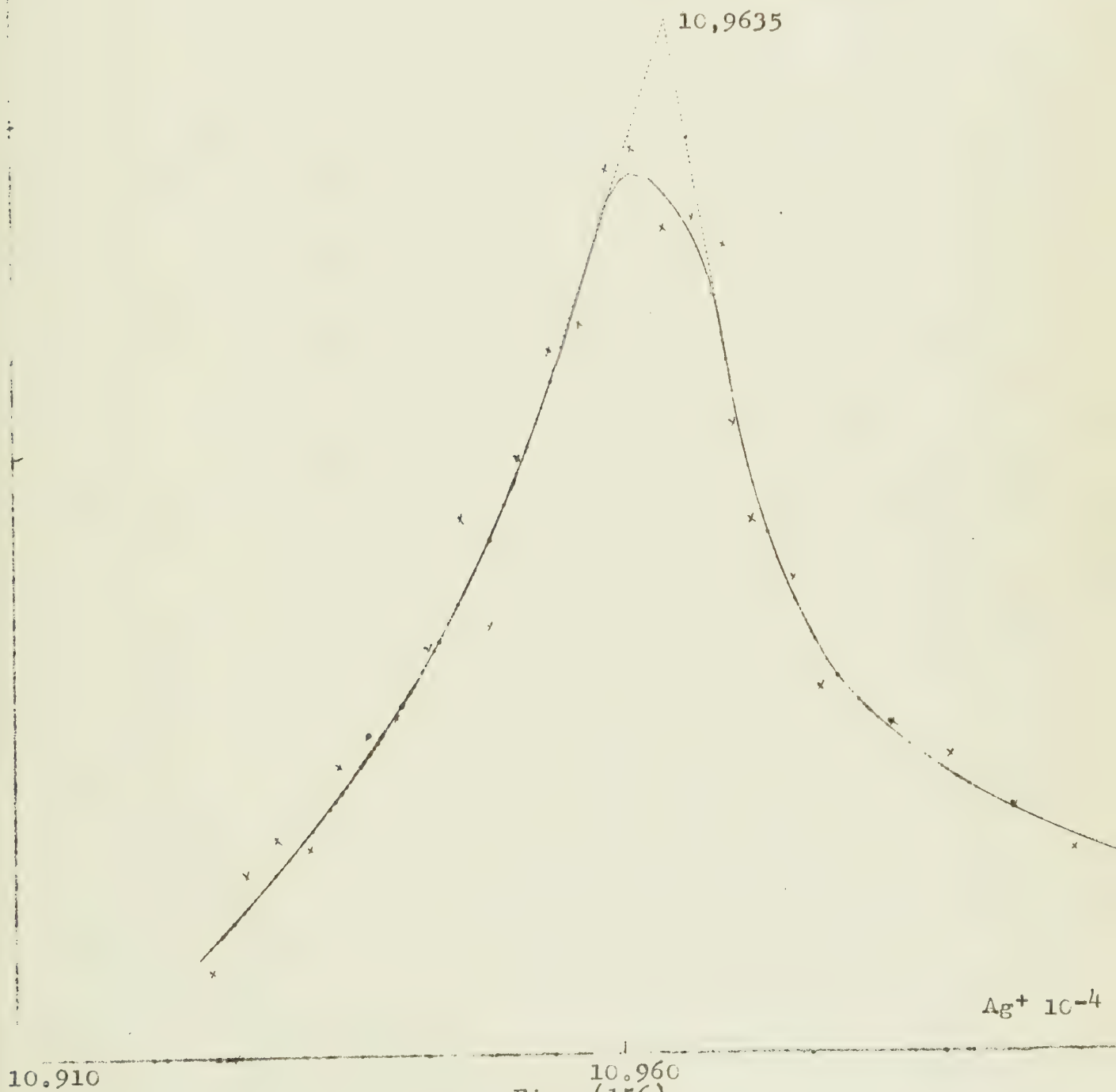
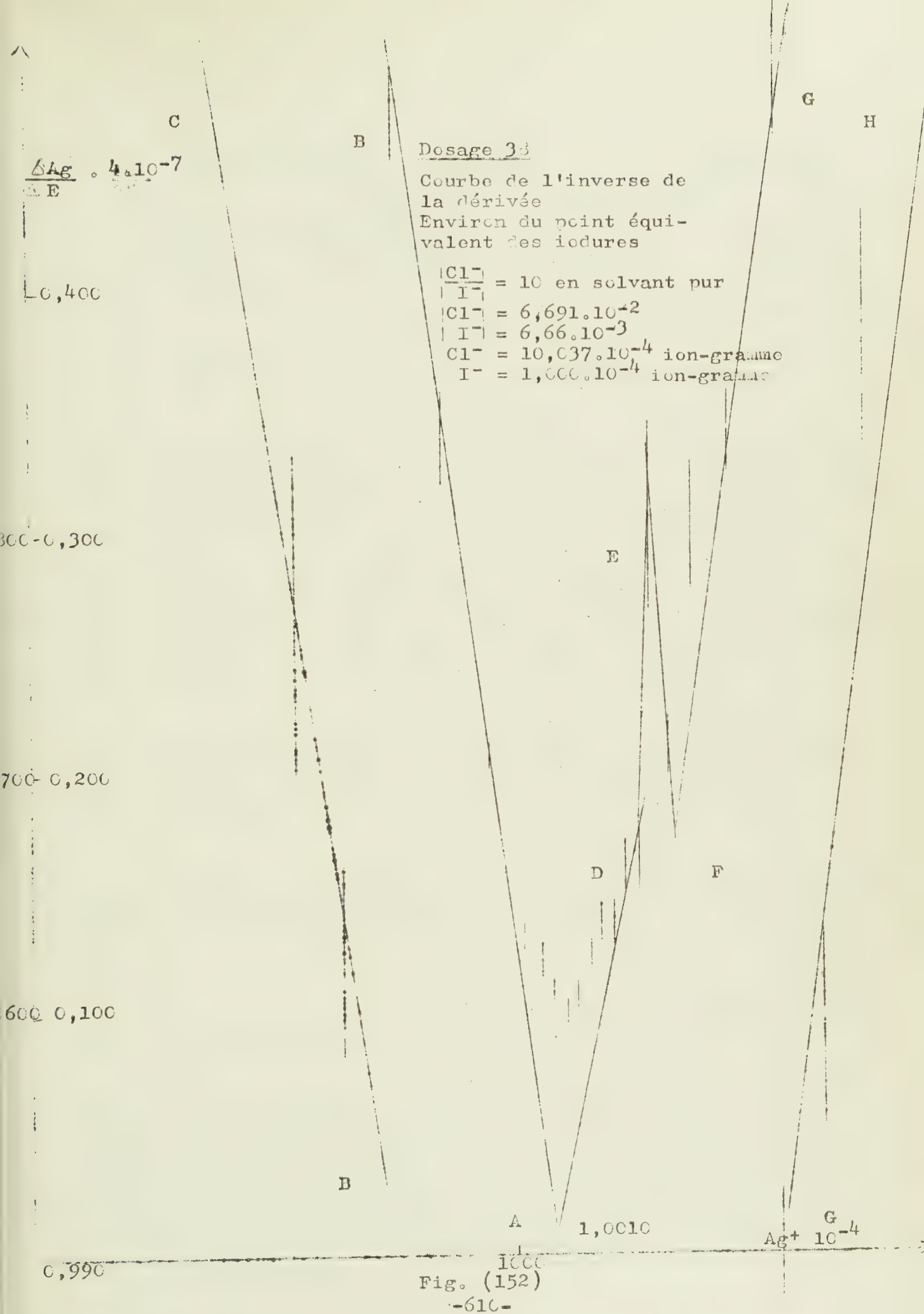


Fig. (156)



Résultats =	<u>Iodures</u>		<u>Chlorures</u>
	Premier point équivalent	Deuxième point équivalent	
MD = md =	$1,00115 \cdot 10^{-4}$	$1,0033 \cdot 10^{-4}$	$10,961 \cdot 10^{-4}$
MED =	$1,00115 \cdot 10^{-4}$	$1,0033 \cdot 10^{-4}$	$10,9635 \cdot 10^{-4}$
med =	$1,0010 \cdot 10^{-4}$	$1,0035 \cdot 10^{-4}$	$10,9640 \cdot 10^{-4}$
Chlorures seuls (par différence avec premier point équivalent).			
MD = md =	$9,9609 \cdot 10^{-4}$		
MED =	$9,962 \cdot 10^{-4}$		
med =	$9,963 \cdot 10^{-4}$		

Observations : 1) Stabilité des potentiels. La stabilité a été bonne tout au long de la courbe, tout au moins pendant les quelques minutes d'attente en chaque point de la courbe ; cependant, si on se reporte au dosage 40, fig. (149), étant donné que le point équivalent des chlorures avait été obtenu par défaut, le dosage a été repris, au cours des heures suivantes, à plusieurs reprises : à chaque fois, il a fallu ajouter à nouveau des ions Ag^+ pour retrouver le point équivalent ; même un chauffage à l'ébullition pendant une demi-heure, n'a pas mis fin à ce phénomène ; par conséquent, en l'absence d'ions SO_4H_2 , le dosage au niveau du point équivalent des chlorures ne peut être défini de façon sûre, car les potentiels continuent à évoluer, même si le précipité a été porté pendant un certain temps à 100°C , au sein de la solution mère.

2) Nature du précipité. Dès le point $0,2000 \cdot 10^{-4}$, soit pour le potentiel -255 mv , un précipité apparaît en surface de la solution ; une précipitation très nette se produit au point $1,300 \cdot 10^{-4}$, correspondant au potentiel $+63,7 \text{ mv}$. La précipitation se produit donc rapidement d'emblée, et reste par la suite importante.

3) La courbe de précipitation. Cette courbe est régulière ; nous étudierons successivement : la zone du point équivalent des iodures, la zone de transition iodures-chlorures, enfin, la zone du point équivalent des chlorures.

a) La zone du point équivalent des chlorures.

Cette zone est représentée sur la fig. (150) à grande échelle, mais l'analyse en est plus facile si l'on se reporte aux courbes MED et med.

La courbe du maximum de la dérivée, fig. (151) est pratiquement symétrique, cette courbe est régulière avant le point équivalent localisable au point $1,0115 \cdot 10^{-4}$; par contre, une certaine irrégularité des points du dosage après ce point équivalent est nettement visible sur la courbe : on notera, en particulier, un très léger accident correspondant à une légère remontée des valeurs de la dérivée, qui rappelle le deuxième point équivalent observé de façon si nette dans les solutions pures d'ions I^- et dans celles qui ne contiennent en outre qu'une faible proportion d'ions Cl^- .

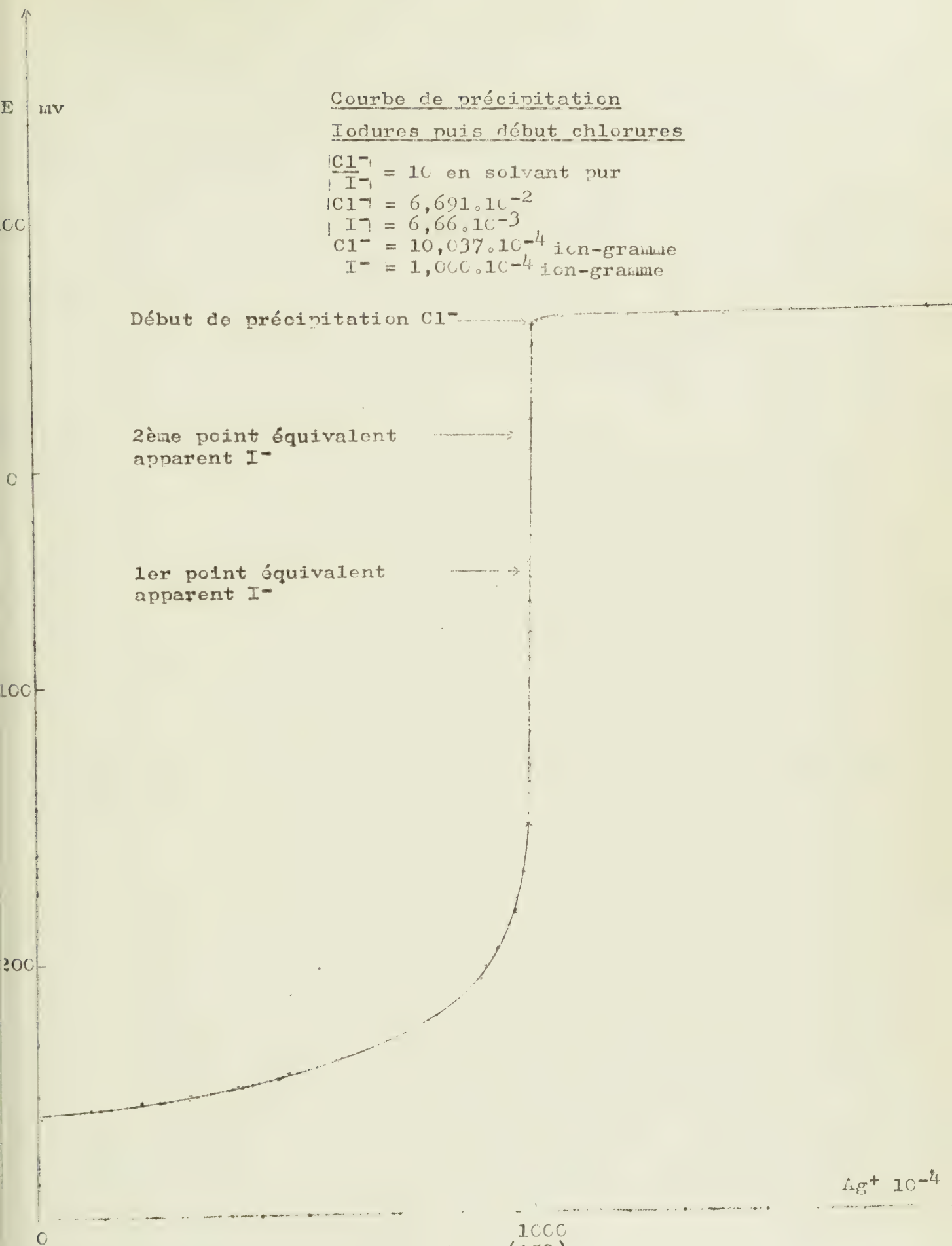


Fig. (153)

E mv

Dosage 38

Courbe de précipitation

Zone de début de précipitation des chlorures

$$\frac{[Cl^-]}{[I^-]} = 10 \text{ en solvant pur}$$

$$[Cl^-] = 6,691 \cdot 10^{-2}$$

$$[I^-] = 6,66 \cdot 10^{-3}$$

$$Cl^- = 10,037 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

$$I^- = 1,000 \cdot 10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

CC

CC

1,003

CC

1,000

1,050

Ag⁺ 10⁻⁴

Fig. (154)

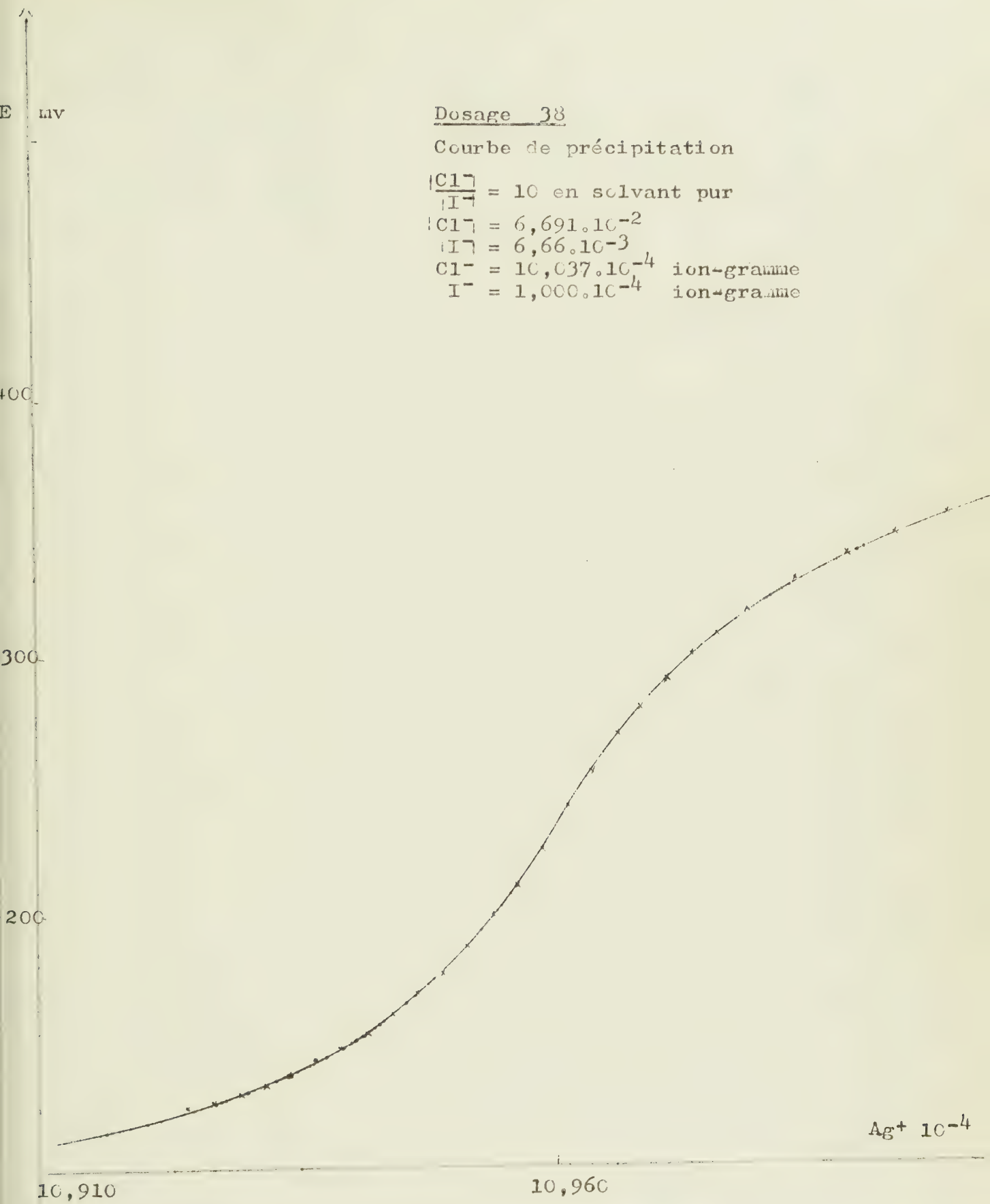


Fig. (155)

$$\frac{\Delta Ag}{\Delta E} = 4.10^9$$

Dosage 38

Courbe de l'inverse
de la dérivée.

Zone du point équi-
valent des chlorures

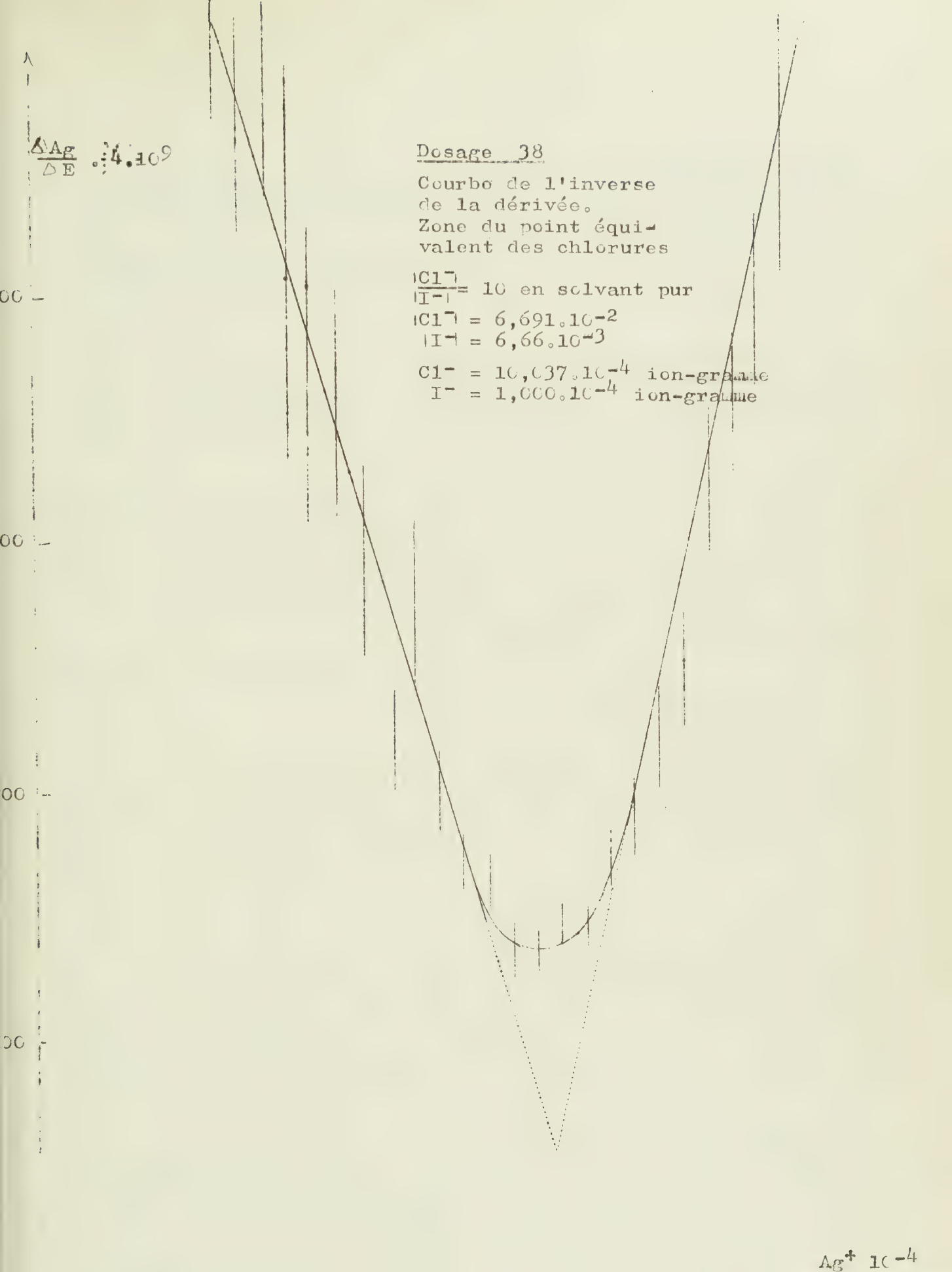
$$\frac{[Cl^-]}{[I^-]} = 10 \text{ en solvant pur}$$

$$[Cl^-] = 6,691.10^{-2}$$

$$[I^-] = 6,66.10^{-3}$$

$$Cl^- = 10,037.10^{-4} \text{ ion-gramme}$$

$$I^- = 1,000.10^{-4} \text{ ion-gramme}$$



10,910

10,960

Fig. (155)

$Ag^+ 10^{-4}$

La courbe med, fig. (152) est dans l'ensemble symétrique ; mais l'irrégularité correspondant à la zone du deuxième point équivalent est très nettement visible.

Au point de vue quantitatif, seul le premier point équivalent est utilisable, et donne un résultat satisfaisant que ce soit par MED ou med.

b) La zone de transition iodures-chlorures.

Cette zone est représentée à petite échelle sur la fig. (153) : on remarque que le début de précipitation des chlorures prend place de façon très nette, interrompant brusquement l'élévation continue et rapide des potentiels, dans la zone du point équivalent des iodures.

La zone de transition iodures-chlorures est représentée à grande échelle sur la fig. (154) : on remarquera que le passage de la courbe des iodures à celle des chlorures est rapide, mais tout de même asymptotique : il s'en suit une déformation de la courbe des iodures après la zone du point équivalent de ceux-ci, phénomène qui peut laisser croire à un déplacement du point équivalent des iodures vers les valeurs en excès.

La détermination de D.E.P. par extrapolation est possible et donne comme valeur $1,0630 \cdot 10^{-4}$ et un potentiel de -59 mv.

c) La zone du point équivalent des chlorures.

La courbe de précipitation est représentée, fig. (155) : elle paraît régulière. Si on étudie cette zone à l'aide de la courbe de la dérivée, fig. (156) on remarque une nette asymétrie de la courbe, surtout à sa base, ainsi qu'une dispersion notable des points du dosage de part et d'autre de la courbe moyenne qui a pu être tracée.

La courbe de l'inverse de la dérivée est par contre assez régulière fig. (155 bis)

D'autre part, on sait que le précipité, dosage 40, fig. (149), laissé au repos, évolue dans les heures suivantes, puisque si l'on arrête le dosage pendant quelques heures, dans la zone qui suit immédiatement le point équivalent des chlorures, le potentiel diminue suffisamment pour atteindre une valeur en dessous de celle du point équivalent des chlorures, et permet ainsi une nouvelle détermination du point équivalent des chlorures par addition supplémentaire d'ions Ag^+ .

Or, à cette concentration élevée des ions Cl^- , même en solution pure, le dosage de Cl^- seul donne une courbe très précise, et par conséquent cette instabilité doit être rattachée à la présence des ions I^- dans le précipité ; l'utilisation de SO_4H_2 sera donc particulièrement nécessaire.

4) Les résultats quantitatifs selon les différentes méthodes.

Nous étudierons d'abord le dosage des iodures, puis celui des chlorures.

a) Le dosage des iodures est précis suivant les différentes méthodes, que ce soit par MD et md, avec comme résultat $1,0015 \cdot 10^{-4}$, MED qui donne la valeur $1,0015 \cdot 10^{-4}$ et md celle de $1,0010 \cdot 10^{-4}$, toutes ces valeurs qui sont très voisines montrent que la courbe de précipitation des iodures est symétrique dans son ensemble ; d'autre part, tous ces points sont dans les limites de l'erreur expérimentale provenant de l'imprécision sur les différentes manipulations volumétriques nécessaires à la réalisation du dosage.

b) Le dosage des chlorures. Les résultats donnés par les différentes méthodes sont obtenus par défaut : selon MD = md = $9,9600 \cdot 10^{-4}$, d'après MED = $9,9620 \cdot 10^{-4}$ et md = $9,9630 \cdot 10^{-4}$.

MD et md donnent un résultat nettement différent de MED et md, du fait de l'asymétrie du sommet de la courbe de la dérivée, ou de celle du minimum de la courbe de l'inverse de la dérivée.

D'autre part, si on se reporte au dosage 40, qui a été réalisé dans les mêmes conditions, voir la fig. (149), le point équivalent des chlorures qui a été déterminé se déplace peu à peu avec le temps et encore plus rapidement par un chauffage de la solution en ébullition, vers des valeurs plus élevées ; mais cette attente prolongée ne permet pas d'obtenir un point équivalent définitivement stabilisé.

Aussi, il serait intéressant de rechercher par utilisation de la valeur D.E.P. pour Cl^- , dans ce dosage 38, si un dosage de Cl^- est possible.

En effectuant le calcul selon le processus adopté dans les dosages 37 et 38, nous obtenons les différents chiffres intermédiaires et le résultat suivant :

1°) Données.

- a) Début de précipitation des chlorures au point $1,003 \cdot 10^{-3}$ et pour le potentiel -59 mv
- b) Potentiel équivalent au point MED = $10,9635 \cdot 10^{-4}$
E = +274,4 mv
- c) E° à 19° C = +557,2 mv
- d) RT/nF = 58,0 à 19° C
- e) Volume au point équivalent I^- = 16,5 cm³
" " " Cl^- = 19,2 cm³
" " " D.E.P. = 17,1 cm³

2°) Calcul de P_{ClAg}

- a) Premier point : le point équivalent :
+274,4 mv au point $10,9635 \cdot 10^{-4}$
- b) Deuxième point : 10,9420 avec le potentiel +226,8 mv

- c) Le décalage de potentiel est donc de -47,6 mv
Ces valeurs permettent de calculer que :

$$\sqrt{P} = 1,731.10^{-5}$$

et

$$P = 2,9996.10^{-10}$$

3°) Calcul de la concentration initiale de Cl^- .

a) Le potentiel équivalent théorique est d'après ce produit de solubilité, égal à +261,3 mv, et par conséquent, on passera des valeurs expérimentales aux valeurs théoriques par un décalage de +6,9 mv.

b) D.E.P. a donc pour valeur vraie 65,9 mv, ce qui correspond à une concentration surnageante en ions Ag^+ égale à :

$$[Ag^+] = 3,410.10^{-9}$$

c) Calcul de la concentration initiale en ions Cl^-

$$[Cl^-] = 6,735.10^{-2}$$

d) Calcul de la quantité initiale d'ions Cl^-

$$Cl^- = 11,602.10^{-4}$$

La valeur ainsi obtenue est donc trop importante et cette méthode ne donne pas dans ce cas de résultats satisfaisants. Comme D.E.P. est obtenu avec une excellente précision, cette valeur trop importante, peut être rattachée à une méconnaissance du volume exact de la solution, ou une estimation à un chiffre trop élevé du produit de solubilité de $ClAg$.

Conclusion sur le dosage 38.

Avec $[I^-]/[Cl^-] = 0,1$, les potentiels ont été stables, mais au point équivalent des ions Cl^- , qui a été étudié plus particulièrement à ce point de vue là, le milieu de précipitation a continué son évolution, si bien qu'en reprenant le dosage, on déterminait une nouvelle valeur pour le point équivalent des ions Cl^- . Le précipité a flocculé pratiquement d'emblée, puis au fur et à mesure de sa formation. La courbe de précipitation est dans son ensemble très régulière, et caractérisée en particulier par le passage très net de la précipitation des iodures à celle des chlorures.

Cependant, une étude plus détaillée de la courbe de précipitation, révèle un léger accident dans la zone du point équivalent des iodures, qui rappelle le deuxième point équivalent apparent, rencontré pour les solutions pures d'ions I^- ou ne contenant qu'une faible proportion d'ions Cl^- . Quant à la zone du point équivalent des chlorures, la dérivée montre une asymétrie de la courbe à la fois à sa base et à son maximum.

Les résultats quantitatifs ont donné des résultats très satisfaisants pour les iodures, mais par contre un résultat par défaut pour les chlorures ; mais l'erreur ainsi commise permet cependant de réaliser le dosage des chlorures avec une précision qui sera suffisante dans la pratique pour de nombreux dosages. Une application du dosage par D.E.P. pour Cl^- , n'a pas donné de résultats satisfaisants, la courbe de précipitation des chlorures n'étant pas proche d'une courbe idéale.

CONCLUSION SUR LES DOSAGES (IODURES + CHLORURES) EN SOLUTION PURE.

La comparaison des dosages 36, 37 et 38, effectués avec des rapports initiaux des deux halogénures respectivement égaux à 10,1 et 0,1, donne les résultats suivants :

1°) Stabilité des potentiels. Les potentiels mesurés ont toujours été stables, la présence des chlorures semblant être un facteur de stabilisation des potentiels ; cependant, par attente prolongée dans les zones des points équivalents, plus particulièrement dans celui des chlorures, les potentiels ont évolué de façon sensible, et irréversible si l'attente, en période de repos, était maintenue plusieurs heures.

2°) Pour de faibles proportions d'ions Cl^- , le précipité est colloïdal tout au long du dosage, alors qu'en solution I^- seul, une floculation importante se produisait entre les deux points apparents du dosage des iodures.

Lorsque I^- et Cl^- sont dans des proportions voisines, la floculation se produit à l'approche du point équivalent des chlorures.

Enfin, lorsque Cl^- est l'ion qui domine quantitativement, le précipité floccule au fur et à mesure de sa formation.

Par conséquent, si Cl^- stabilise les potentiels, son comportement sur la stabilité des précipités est très différent selon sa concentration initiale relative.

3°) Les courbes de précipitation ont toujours été régulières dans leur ensemble : si l'on compare les différentes courbes pour des parties homologues, on notera les différents points suivants :

a) Début de précipitation des iodures.

Dans aucune des courbes on a observé la partie théorique initiale, avec ascendance rapide des potentiels par addition des ions Ag^+ titrant, jusqu'à ce que soit atteint la précipitation de IAg .

Cependant, on remarquera que toutes les courbes commencent de façon régulière à un potentiel bien déterminé, bien qu'au

point C, aucune quantité d'ions Ag^+ n'ait été ajoutée : par conséquent, l'équilibre doit se faire à l'aide d'ions Ag^+ provenant de l'électrode ; on notera de plus qu'en milieu I^- , l'électrode d'argent présente la couleur jaune des précipités de IAg .

Comme le point de départ des courbes est parfaitement déterminé, on pourra considérer qu'il représente le point D.E.P., pour les iodures.

b) La zone de précipitation des iodures.

Les potentiels s'élèvent régulièrement, dans toutes les courbes, à partir d'une valeur, d'autant plus basse, que la concentration initiale en ions I^- était plus faible.

c) La zone du point équivalent des iodures.

Lorsque la proportion initiale des ions Cl^- est faible, nous retrouvons, en solution pure, les deux points équivalents apparents qui avaient été observés dans le cas du dosage de l'ion I^- seul et en solution pure ; mais dans le cas du dosage 36, les deux points équivalents apparents ont une importance semblable, et le premier donne une valeur exacte contrairement à ce qui a été observé en solution pure d'ions I^- .

Lorsque Cl^- est quantitativement de la même importance que I^- , le deuxième point équivalent est en importance très inférieur au premier point équivalent qui donne toujours un résultat exact.

Enfin, lorsque Cl^- est quantitativement le plus important, le deuxième point équivalent est réduit à un simple accident dans la courbe de précipitation.

d) La zone de transition iodures-chlorures.

Dans tous les cas on distingue très nettement la partie de la courbe de précipitation des iodures, qui étant située après le point équivalent des iodures a un potentiel très nettement ascendant, et la partie de précipitation des chlorures qui est d'autant plus horizontale, que la concentration initiale des ions Cl^- est plus forte.

Mais le raccordement de ces deux parties de la courbe se fait de façon asymptotique, ce qui traduit l'existence d'une zone de transition dans laquelle la proportion précipitée des ions Cl^- va rapidement en augmentant ; il s'en suit que si l'on superpose les courbes de transition, dans la zone du point équivalent des iodures, on observe une déformation de la courbe de précipitation après le point équivalent des iodures, d'autant plus forte que la proportion des ions Cl^- était plus grande : il s'en suit une déformation de la courbe de précipitation, après le point équivalent des iodures, qui pourrait laisser croire à un examen superficiel, que le point équivalent des iodures a été déplacé vers les valeurs en excès.

Cependant, dans tous les cas, il est possible de déterminer avec précision un D.E.P. expérimental des chlorures.

e) La zone de précipitation des chlorures.

Les courbes de précipitation, au point équivalent des chlorures se sont révélées d'autant plus régulières que la proportion initiale des ions Cl^- était plus faible dans la solution ; ce phénomène est très visible sur les courbes de la dérivée ; nous observons, dans le dosage 36, que la courbe de la dérivée est très régulière, si ce n'est que son maximum est légèrement déporté vers les valeurs Ag^+ en excès ; dans le dosage 37 cette déformation est encore plus nette, et l'on notera de plus que l'asymétrie existe également pour les bases de la courbe MED ; enfin, dans le dosage 38, la répartition des points expérimentaux autour de la courbe moyenne MED, montre une certaine indétermination dans chaque mesure expérimentale, due à une légère instabilité des potentiels provenant probablement d'une évolution du précipité ; de plus, on remarquera que l'asymétrie à la base de la courbe MED est de nature inverse de celle observée dans le dosage 37.

Dans le dosage 37, d'après la forme de la courbe MED à sa base, on voit que les sauts de potentiels sont plus importants à l'approche du point équivalent, et qu'au contraire, dans le dosage 38, ils le sont, pour les points qui suivent le point équivalent des chlorures.

Enfin, on notera que si le dosage 36 donne d'excellents résultats, pour la détermination globale de $(\text{I}^- + \text{Cl}^-)$ ($1,100.10^{-4}$ par MED) et ($1,0965.10^{-4}$ par med au lieu de $1,100.10^{-4}$ théorique), le dosage 37 donne un résultat global légèrement par excès ($2,0067.10^{-4}$ par MED et $2,0056.10^{-4}$ par med, au lieu de $2,0000.10^{-4}$ théorique) et le dosage 38 un dosage nettement par défaut ($10,9635.10^{-4}$ par MED et $10,9640.10^{-4}$ par med au lieu de $11,0000.10^{-4}$ théorique).

Par conséquent, les résultats sont d'autant meilleurs que la proportion d'ions Cl^- est plus faible, et d'autre part on remarquera (dosage 37) que si les variations de potentiels sont plus importantes avant le point équivalent, le résultat quantitatif donné par ce point est obtenu par excès, et que par contre, si les variations de potentiels sont relativement plus importantes après le point équivalent, le résultat quantitatif est obtenu par défaut. Dans ce dernier cas, ce phénomène semble traduire un remaniement important dans la structure du précipité.

Cette asymétrie est également visible sur les courbes med, des dosages 37 et 38 ; par contre, le dosage 36 a une courbe med très sensiblement symétrique.

4°) Les résultats quantitatifs ont été satisfaisants dans le cas du dosage 36 ; le dosage des iodures a été excellent, que l'on utilise comme méthode MD et md, MED ou med, si l'on retient comme point équivalent, le premier point équivalent apparent du dosage des iodures.

Le dosage de l'ensemble iodures-chlorures est satisfaisant.

Quant à la détermination de Cl^- , les meilleurs résultats sont obtenus en se basant sur la comparaison des points IED, de I^- et $(\text{I}^- + \text{Cl}^-)$, puis en utilisant med. Un essai d'application de la méthode D.E.P. donne un résultat du même ordre, et également par défaut.

Dans le cas du dosage 37, où I^- et Cl^- étaient initialement à des concentrations égales, le point équivalent des iodures est déterminé avec une excellente précision, en utilisant le premier point équivalent apparent, et cela selon les différentes méthodes.

Par contre, le dosage $(\text{I}^- + \text{Cl}^-)$ est obtenu nettement par excès, 6 à 7/1.000, ainsi bien entendu que Cl^- qui est dosé par différence $(\text{I}^- + \text{Cl}^-)$ et I^- . Cependant, l'erreur ne dépasse pas 6/1.000 sur I^- .

D.E.P. ne donne pas dans ce dosage, de résultats satisfaisants, car le produit de solubilité doit changer peu à peu au cours de la précipitation des chlorures, ce que révèle en particulier l'asymétrie de la courbe IED à sa base pour la zone du point équivalent des chlorures.

Enfin, dans le cas du dosage 38, où la concentration initiale des ions Cl^- est initialement 10 fois supérieure à celle des iodures, la quantité initiale des ions I^- est toujours dosée avec une excellente précision de l'ordre de 1/1.000.

Par contre, les chlorures sont dosés très nettement par défaut le meilleur résultat étant obtenu par IED, qui donne une erreur de 0,4 % et également par med. Par contre, D.E.P. n'est pas une technique utilisable. Par conséquent, encore plus nettement, que dans le cas du dosage 37, le produit de solubilité doit varier en cours de dosage, dans la zone de précipitation des chlorures, parallèlement à un remaniement du précipité ; il a d'ailleurs été vu, dans l'étude générale qui a précédé l'étude expérimentale du dosage des halogénures, que I^- et Cl^- ne formaient pas des cristaux mixtes de même structure cristalline selon que I^- ou Cl^- étaient l'ion prédominant dans le précipité ; par conséquent, si dans le dosage 36, la structure du précipité mixte peut être la même tout au long du dosage, il n'en est plus de même dans le dosage 37 et surtout dans le cas du dosage 38.

EN CONCLUSION des dosages iodures-chlorures en solution pure, et pour des concentrations de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-2} , nous avons noté que les potentiels étaient toujours apparemment stables, et cela d'autant plus que les chlorures étaient en proportion plus importante ; que pour de faibles proportions d'ions Cl^- , le précipité était colloïdal tout au long du dosage, contrairement au dosage de l'ion I^- seul ; que par contre il y avait floculation à l'approche du point équivalent des chlorures lorsque $[\text{I}^-]/[\text{Cl}^-] = 1$, et

floculation dès le début du dosage, lorsque $I^- / Cl^- = 0,1$: par conséquent Cl^- n'est pas un facteur de stabilisation du précipité.

Ces dosages ont également montré que les courbes de précipitation ont été dans l'ensemble régulières, mais que le deuxième point équivalent des iodures s'estompeait d'autant plus que Cl^- était à une concentration plus élevée ; que le début de la précipitation des chlorures est toujours localisable avec précision, bien que la transition de la précipitation des iodures-précipitation des chlorures se fasse de manière asymptotique ; enfin, que la zone du point équivalent des chlorures devient plus irrégulière et plus asymétrique, comme croît la concentration initiale des ions Cl^- .

Enfin, au point de vue quantitatif, dans le dosage de l'ion Cl^- c'est le dosage 36 avec $I^- / Cl^- = 10$ qui a donné les résultats les plus satisfaisants, puis le dosage 37, et finalement le dosage 38, alors que dans tous les cas I^- est dosé avec une bonne précision. On notera que D.E.P. n'est pas utilisable dans les dosages 37 et 38.

Finalement, on remarquera que c'est le dosage 36, dont le précipité reste à l'état colloïdal, et qui est donc capable, à tout instant de se mettre en équilibre ionique avec la solution mère qui l'entoure, qui donne les résultats quantitatifs les plus satisfaisants ; par contre, dans les autres dosages, il doit se produire une transformation importante du précipité qui se répercute sur P_{ClAg} et sur la stabilité des potentiels en chaque point de la courbe.

D'après FLOOD et BRUNN (158), l'erreur de titration dans le dosage potentiométrique de deux halogénures ($Br^- + Cl^-$) relevé aussi bien de la formation d'une solution solide de $AgCl$ dans $AgBr$, que d'une adsorption ; aussi peut-on espérer que l'amélioration du titrage de deux halogénures sera à rechercher dans la diminution de l'adsorption, en dispersant au maximum le précipité, en le rendant réversible, en l'obtenant à l'état colloïdal, et en mettant en compétition avec cette adsorption des ions X^- et Ag^+ , d'autres ions ne participant pas à la précipitation.

Comme SC_4H_2 a donné toute satisfaction dans le dosage des différents ions halogénures seuls, on peut penser que sa présence, dans les dosages ($I^- + Cl^-$) sera également un facteur de la régularisation de la précipitation et de la stabilisation des potentiels, et qu'il permettra d'obtenir des résultats quantitatifs plus satisfaisants, même pour de fortes proportions de l'ion Cl^- .

B) ETUDE DES DOSAGES, BROMURES ET CHLORURES, EN SOLUTION SO_4H_2 N/10.

Nous étudierons le dosage 75, qui comporte des concentrations égales à 2.10^{-3} , aussi bien pour les ions bromures que pour les ions chlorures ; ces concentrations sont donc nettement inférieures à celles qui ont été mises en jeu dans les dosages 36, 37 et 38, effectués avec les mélanges ($\text{I}^- + \text{Cl}^-$).

Après avoir défini le dosage par sa fiche technique, son étude sera poursuivie en précisant la nature du précipité, la stabilité des potentiels, la forme des courbes de précipitation et des courbes qui en sont déduites ; enfin, les résultats quantitatifs, selon les différentes méthodes, seront comparés entre eux avant de conclure à l'aide des différentes observations ainsi réunies, plus particulièrement sur l'influence de SO_4H_2 ; sur l'amélioration du dosage argentopotentiométrique de plusieurs halogénures, simultanément présents. Les courbes théoriques de précipitation des dérivées et des inverses des dérivées, seront tracées à l'aide des valeurs des produits de solubilité, calculées à partir des courbes expérimentales ; ces courbes faciliteront l'étude des courbes expérimentales correspondantes.

Dosage 75.

Prise d'essai =

en milligramme
en ion-gramme

Br^-
1,58 mg
 2.10^{-5}

Cl^-
0,709 mg
 2.10^{-5}

Volume initiale = 9,995 cm³

Volume au point équivalent Br^- = 10,203 cm³

Volume au point D.E.P. (Cl^-) = 10,208 cm³

Volume au point équivalent Cl^- = 10,455 cm³

Concentration initiale pour 10 cm³ de solution.

Br^- = 2.10^{-3} ion-gramme

Cl^- = 2.10^{-3} ion-gramme.

Solvant = H_2O

Ions étrangers = SO_4H_2 N/10

Force ionique = 0,25

pH =

Température = 22°2 C

Potentiels au voisinage des points équivalents.

1°) Point équivalent des bromures.

$\text{Ag}^+ \cdot 10^{-4}$	E, mV	ΔE , mV	$(\Delta E / \Delta \text{Ag}^+) \cdot 10^{-9}$	$(\Delta \text{Ag}^+ / \Delta E) \cdot 10^9$
0,1800	+86,8			
0,1850	+91,8	5,0	10	100
0,1900	+98,3	6,5	13	77
0,1950	+106,9	8,6	17,2	58,1
0,2000	+118,3	11,9	23,8	38,8
0,2050	+136,7	17,9	35,8	28,0
0,2100	+156,2	19,5	39,0	25,4
0,2150	+166,6	9,8	19,6	51
0,2200	+168,6	2,6	5,2	192,5
0,2300	+172,4	3,8	3,8	264
0,2400	+174,6	2,2	2,2	455

2°) Point équivalent des chlorures.

0,3500	+204,4			
0,3600	+208,7	4,3	4,3	233
0,3700	+214,4	5,7	5,7	176
0,3800	+220,3	5,9	5,9	170
0,3900	+227,6	7,3	7,3	137
0,4000	+235,7	8,1	8,1	124
0,4100	+244,6	8,9	8,9	112,5
0,4200	+253,2	8,6	8,6	116
0,4300	+260,4	7,2	7,2	139
0,4400	+266,8	6,4	6,4	156
0,4500	+272,3	5,5	5,5	182

Résultats = 1°) Dosage des bromures.

MD = m_d = 0,2075 · 10⁻⁴ ion-gramme Br⁻
 MED = 0,2060 · 10⁻⁴ ion-gramme Br⁻
 med = 0,2100 · 10⁻⁴ ion-gramme Br⁻

2°) Dosage Bromures-chlorures.

MD = m_d = 0,4025 · 10⁻⁴ ion-gramme Br⁻
 MED = 0,4030 · 10⁻⁴ ion-gramme Br⁻
 med = 0,4040 · 10⁻⁴ ion-gramme Br⁻

3°) Dosage des chlorures par différence (2) - (1).

MD = m_d = 0,1950 · 10⁻⁴ ion-gramme Br⁻
 MED = 0,1970 · 10⁻⁴ ion-gramme Br⁻
 med = 0,1940 · 10⁻⁴ ion-gramme Br⁻

Observations : 1) Stabilité des potentiels. Le dosage a été effectué en mesurant les potentiels après 2 minutes d'agitation,

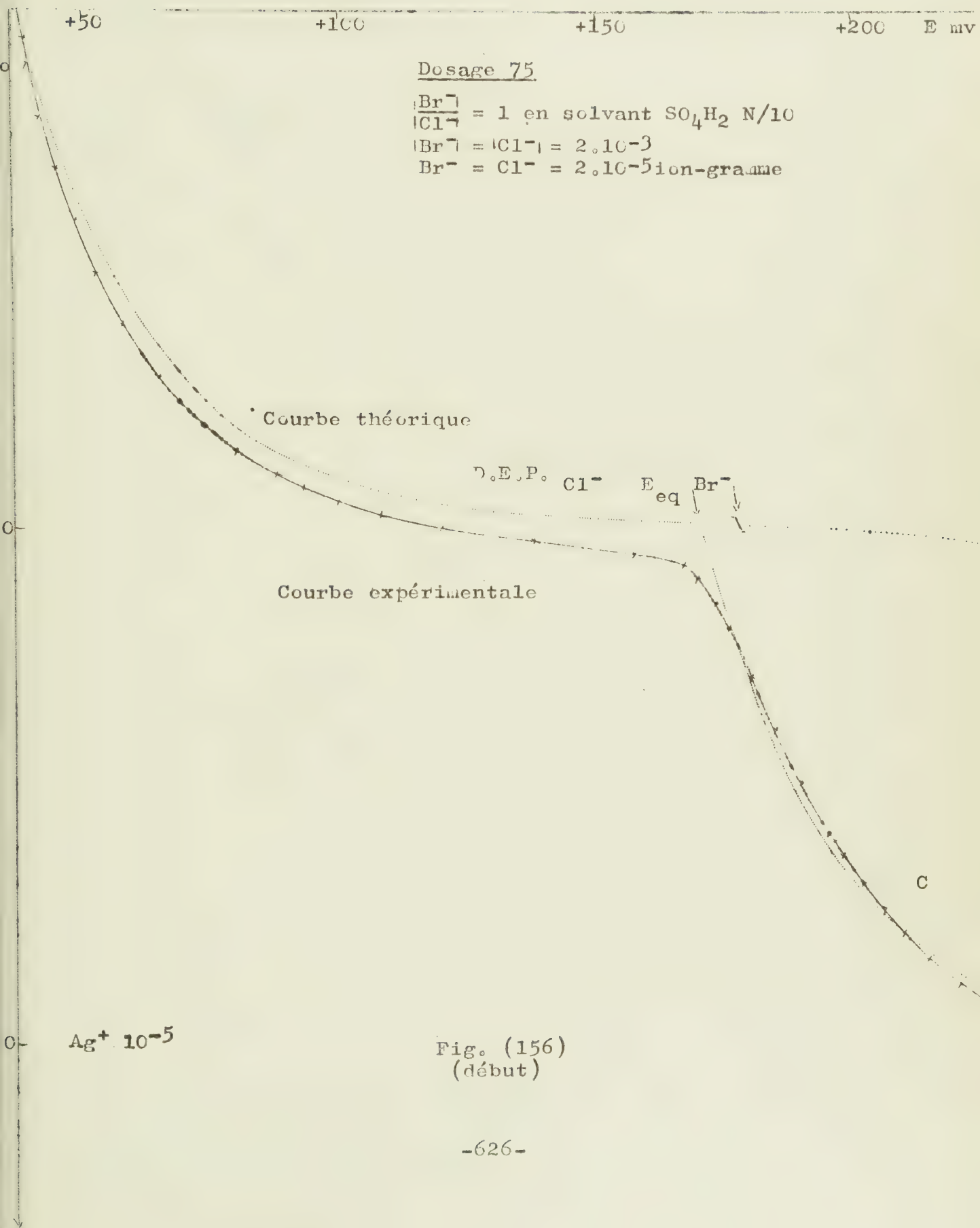
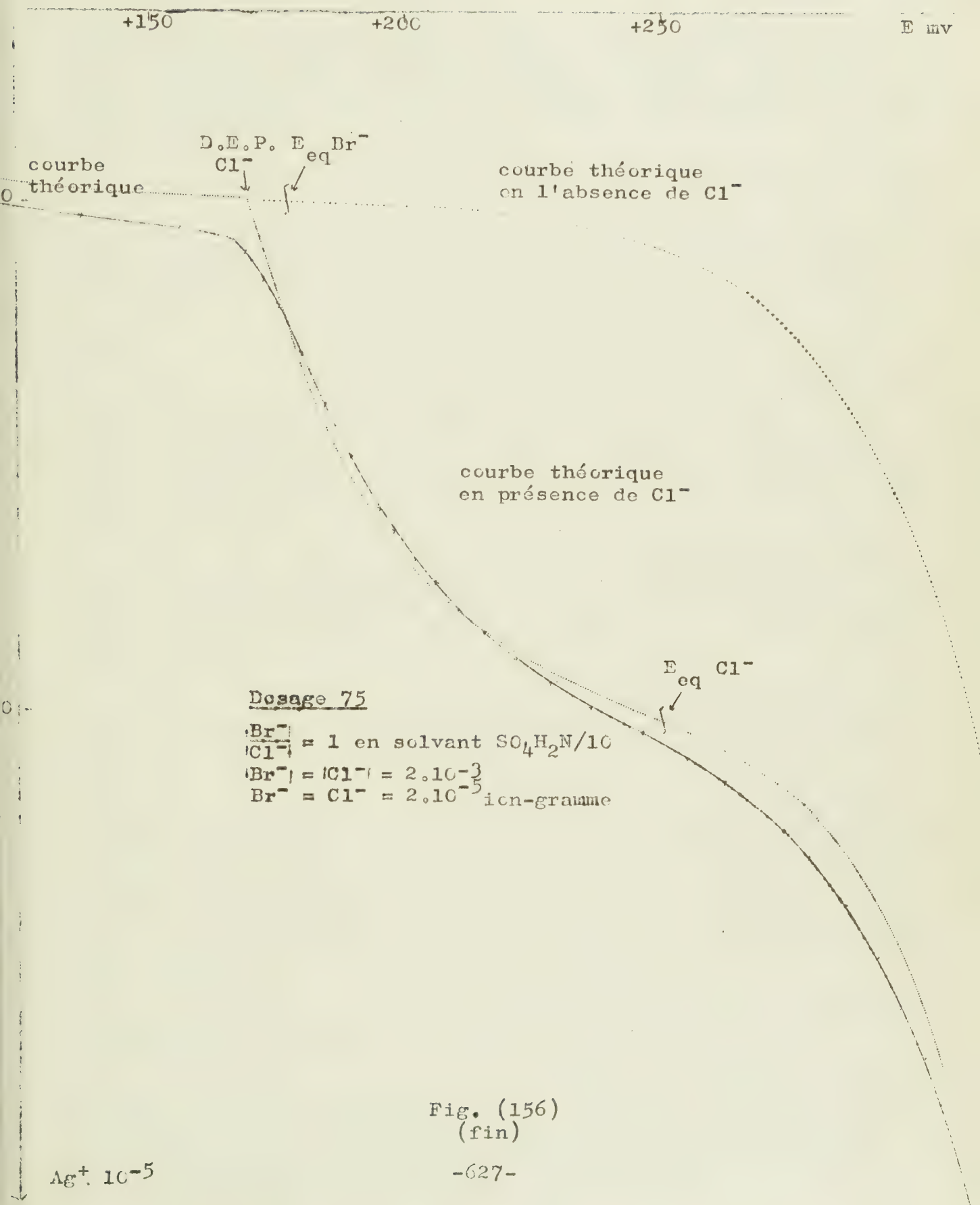


Fig. (156)
(début)



suiVies de 2 minutes de repos, sauf dans les zones d'instabilité des potentiels, pour lesquelles la durée du repos a été celle du temps nécessaire à la stabilisation des potentiels à 0,1 mv près ; nous distinguerons la zone de précipitation des bromures et celle des chlorures.

a) Zone de précipitation des bromures.

Les potentiels sont stables dès le départ ; on a seulement noté une stabilité moindre pour le point $0,2 \cdot 10^{-4}$, correspondant au potentiel +41,0 mv et pour lequel les potentiels montent peu à peu.

b) Zone de précipitation des chlorures.

Le potentiel reste stable jusqu'au point $2,4 \cdot 10^{-5}$ qui correspond au potentiel +174,6 mv ; le potentiel est légèrement instable au point suivant, $2,600 \cdot 10^{-5}$, point pour lequel il a été noté une floculation du précipité : le potentiel dérive de -0,15 mv par minute, pendant 4 minutes ; puis le potentiel se stabilise ensuite, sans être modifié par une agitation ultérieure.

Les potentiels suivants sont à nouveau très stables ; à partir du point $3,400 \cdot 10^{-5}$, les potentiels demandent plusieurs minutes pour se stabiliser : ainsi, il faut 7 minutes au point $3,500 \cdot 10^{-5}$, 7 minutes au point $3,600 \cdot 10^{-5}$. A partir du point $4,000 \cdot 10^{-5}$, les potentiels sont à nouveau stables jusqu'à la fin du dosage.

Donc, les potentiels sont stables tout au long de la précipitation des bromures ; il en est de même pour les chlorures sauf dans une zone qui précède le point équivalent, et qui va du point $3,400 \cdot 10^{-5}$ au point $4,000 \cdot 10^{-5}$.

2°) Nature du précipité. Au premier point qui suit le point initial, soit pour la valeur $0,1000 \cdot 10^{-4}$, correspondant au potentiel +38,3 mv, le précipité se manifeste sous la forme d'un louche, et par conséquent, le précipité est à l'état colloïdal ; la nature de ce précipité ne change pas jusque dans la zone de précipitation des chlorures, au point $2,600 \cdot 10^{-5}$, pour lequel apparaît une floculation qui conduit à un flocculat qui surnage, alors qu'il reste en solution un précipité sous forme de suspension fine.

Au point $2,800 \cdot 10^{-5}$, la solution devient plus opaque, et demeure au sein de la solution, sous forme d'un louche qui persiste à la fin du dosage.

Le précipité a été alors abandonné pendant 12 heures à lui-même : l'état colloïdal persistait alors ; au fond du tube, on a noté l'existence d'un précipité abondant très blanc, et au contraire, en surface, un précipité aggloméré en petits flocculats ; après une nouvelle attente de 48 heures, l'état colloïdal de la solution persistait encore.

mv

Dosage 75

$\frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = 1$ en milieu SO_4H_2 N/10

Courbe D.E.P. Br^-

$[Cl^-] = [Br^-] = 2 \cdot 10^{-3}$

$Cl^- = Br^- = 2 \cdot 10^{-5}$

D.E.P. $Br^- = 36,3$ mv

$Ag^+ 10^{-}$

5

10

15

Fig. (157)

$$\frac{\Delta E}{\Delta g} \cdot 10^{-6}$$

Dosage 75

Courbe de la dérivée

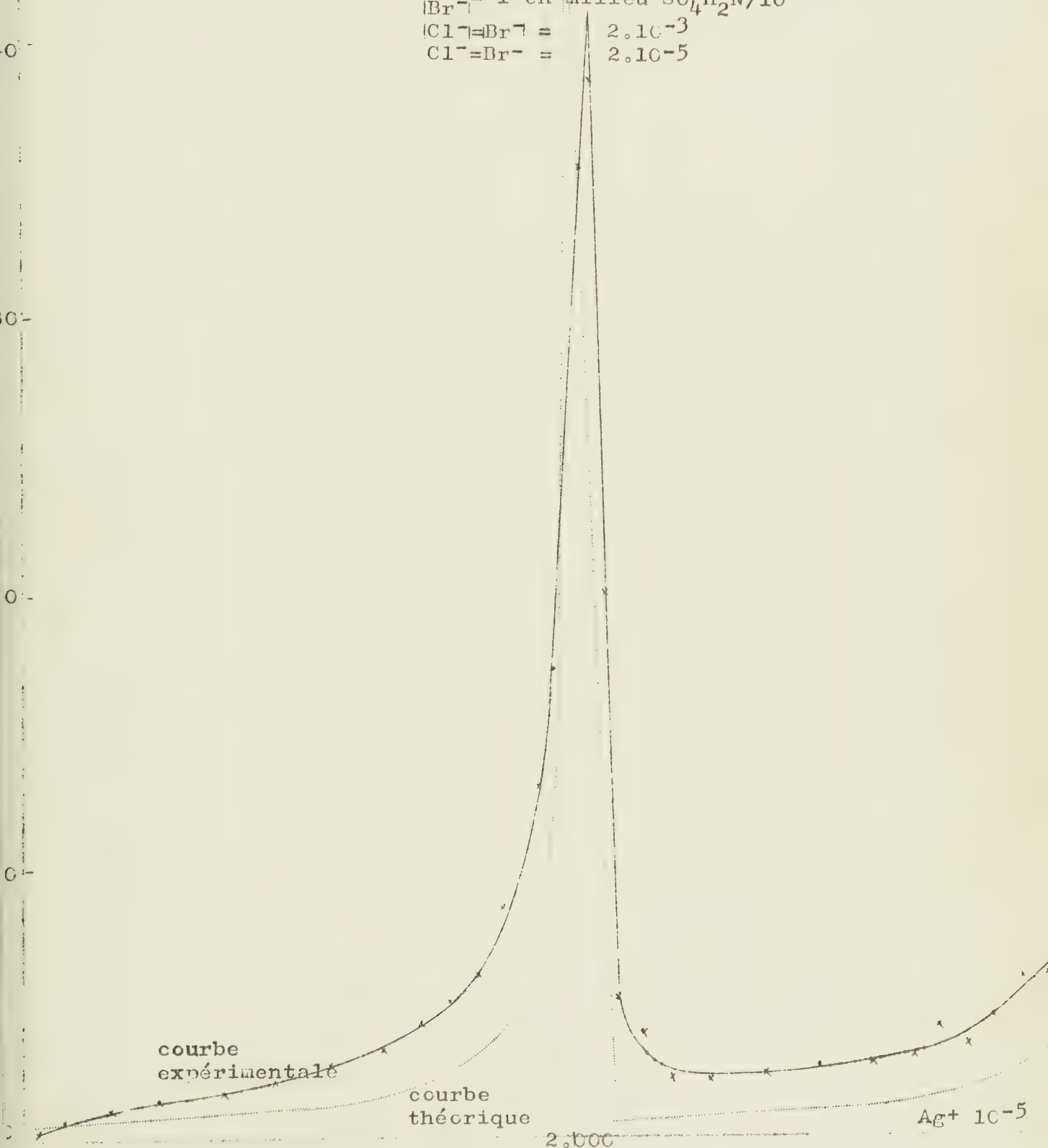
$$\frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = 1 \text{ en milieu } SO_4H_2N/10$$
$$\begin{array}{l} \text{Cl}^- = \text{Br}^- = 2.10^{-3} \\ \text{Cl}^- = \text{Br}^- = 2.10^{-5} \end{array}$$
$$Cl^- = Br^- = 2 \cdot 10^{-5}$$


Fig. (158)
(début)

Dosage 75

Courbe de la dérivée

$\frac{[Cl^-]}{[Br^-]} = 1$ en solvant $SO_4H_2N/10$

$[Cl^-] = [Br^-] = 2 \cdot 10^{-3}$

$Cl^- = Br^- = 2 \cdot 10^{-5}$

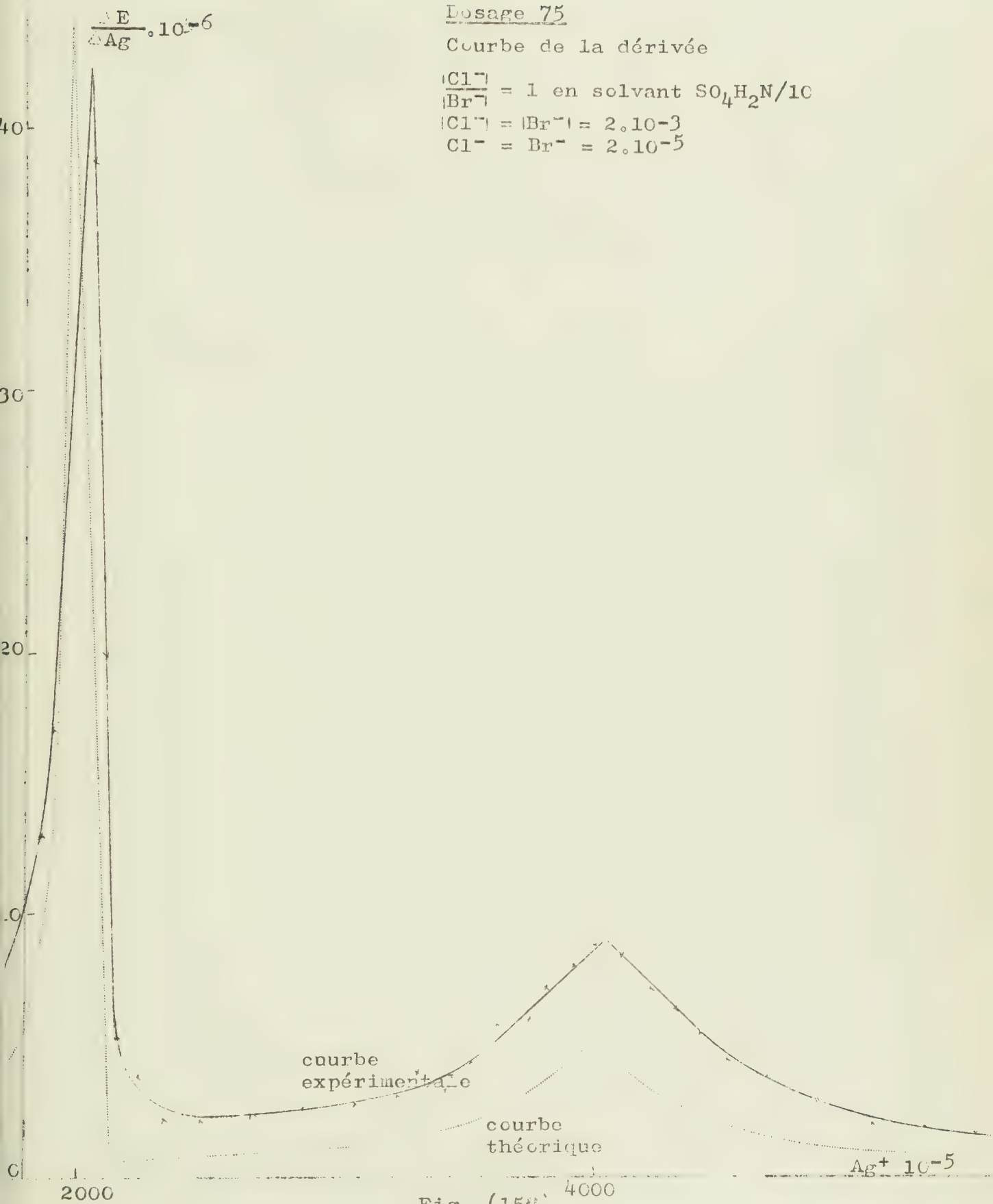


Fig. (150)
(suite)

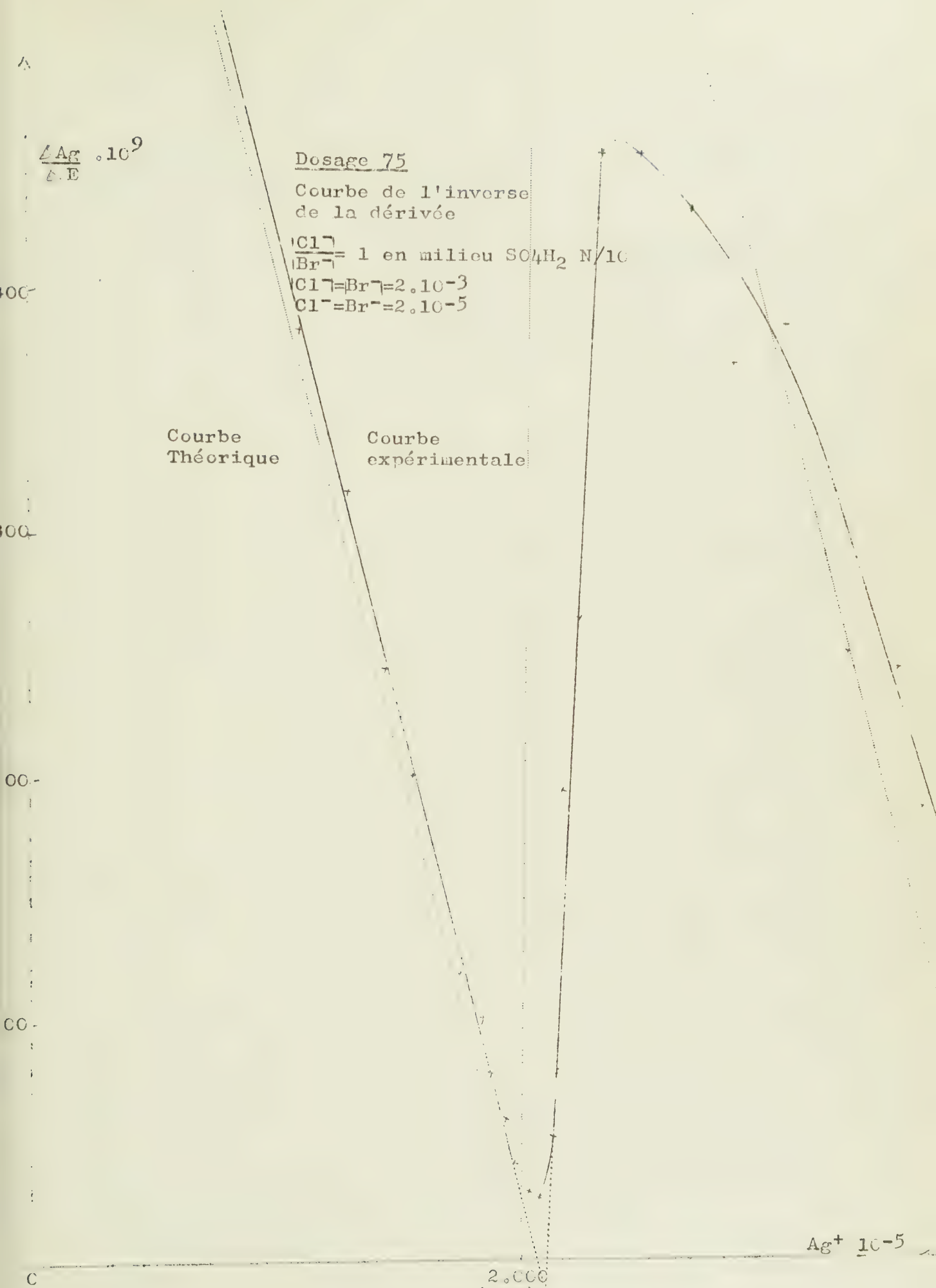


Fig.(159)
(début)

$\frac{Ag \cdot 10^{-9}}{AE}$

Dosage 75

Courbe de l'inverse de
la dérivée

$[Cl^-] = [Br^-] = 1$ en milieu SO_4H_2 N/10

$[Cl^-] = [Br^-] = 2 \cdot 10^{-3}$

$Cl^- = Br^- = 2 \cdot 10^{-5}$

Courbe théorique

Courbe expérimentale

$Ag^+ 10^{-5}$

2.000

4.000

Fig. (159)
(fin)

Il apparaît donc que le précipité est hétérogène, puisque l'on note une coexistence entre une suspension colloïdale, un précipité très blanc sédimenté, et des flocculats surnageants.

3°) La courbe de précipitation. Elle peut être étudiée directement ou à l'aide des courbes de la dérivée et de l'inverse de la dérivée, ainsi que par comparaison avec les courbes théoriques correspondantes.

L'ensemble de la courbe de la dérivée est représentée sur la fig. (156) : cette courbe paraît très régulière. Cependant, on observe un déplacement de la courbe Br^- , vers les valeurs en excès, et une déformation de la courbe Cl^- , par comparaison avec les courbes théoriques de précipitation.

Le début de la courbe de précipitation est représenté sur la fig. (157), à grande échelle, et sa régularité est remarquable ; enfin, sur la courbe de précipitation, fig. (158), dans le tracé de D.E.P. pour Cl^- , la transition précipitation bromures-chlorures, se fait également de façon fort régulière.

Mais si on réalise une étude plus minutieuse à l'aide de la dérivée, on remarque sur la fig. (159), la forte asymétrie au niveau du point équivalent des chlorures, due à la proximité de la zone de précipitation des chlorures et du point équivalent des bromures : la détermination du point équivalent des bromures par MED est par conséquent perturbée par la proximité de la zone de précipitation des chlorures.

Le point équivalent des chlorures se localise dans une zone symétrique de la courbe de précipitation, bien qu'avant le point équivalent des chlorures, une certaine dispersion des chiffres expérimentaux soit à remarquer.

On remarquera également que le début de la courbe de la dérivée, fig. (158), au commencement de la précipitation, croît d'abord rapidement, puis se stabilise sensiblement, avant de reprendre une allure rapidement ascendante, alors que théoriquement, l'accroissement de la dérivée d'un point à l'autre de la courbe pour cette zone est pratiquement linéaire, puis toujours progressivement croissante.

L'étude de l'inverse de la dérivée, fig. (159), conduit aux mêmes observations, quant à la forme des courbes, dans les zones des points équivalents : asymétrie très accusée pour la courbe med dans la zone des bromures, symétrie par contre de la courbe med dans la zone de précipitation des chlorures, sauf à l'approche même du minimum, et également dans la zone de précipitation des chlorures qui suit immédiatement celle des bromures.

Par conséquent, bien que l'ensemble de la courbe de précipitation soit régulier, une étude minutieuse à l'aide des courbes des dérivées et des inverses de dérivées, montre une légère irrégularité, par rapport à la courbe théorique, pour les tous premiers points de la courbe, une asymétrie très nette au niveau du point équivalent des bromures, contrastant

avec la forme symétrique observée pour les différentes courbes au niveau du point équivalent des chlorures. Cependant, on notera, malgré la présence de SO_4H_2 N/10, une certaine dispersion des points expérimentaux, dans la zone qui précède l'approche même du point équivalent des chlorures.

4°) Les résultats quantitatifs. Les bromures sont dosés par excès, et l'erreur commise va selon les méthodes utilisées de 3 à 5 % : les meilleurs résultats sont obtenus par la méthode MED, ce qui est normal étant donné la forte asymétrie de la courbe de précipitation, de part et d'autre du point équivalent des bromures.

Au contraire, dans le dosage des bromures + chlorures, les différentes méthodes donnent des valeurs voisines, mais également par excès de l'ordre de 1 %.

Enfin, le dosage des bromures se faisant par différence, les meilleurs résultats sont obtenus par MED qui donne un résultat par défaut de 1,5 %.

Les dilutions utilisées étant assez grandes, on peut considérer que les résultats obtenus sont convenables, et par conséquent que SO_4H_2 N/10 a certainement manifesté une action régularisatrice, tout au long du dosage.

Cependant, un essai d'application de la méthode D.E.P. a donné les résultats suivants.

Sans rentrer dans les détails du calcul, on peut donner les chiffres nécessaires au calcul, ou provenant des opérations intermédiaires :

1°) Données.

- a) E pour D.E.P. des chlorures :
D.E.P. = +169 mv pour le point $0,213 \cdot 10^{-5}$
- b) Potentiel équivalent correspondant à MED
+241,0 mv pour le point $4,060 \cdot 10^{-5}$
- c) E° à 22°2 C = 555,3 mv
- d) $RT/nF = 58,719$
- e) Différentes valeurs du volume
Volume initiale = 9,995 cm³
" au point équivalent I^- = 10,203 cm³
" au point équivalent D.E.P. (Cl^-) = 10,208 cm³
" au point équivalent Cl^- = 10,455 cm³

2°) Calcul intermédiaire.

En prenant comme deuxième point le chiffre $0,3800 \cdot 10^{-4}$ correspondant au potentiel +220,3 mv, on calcul que :

$$P_{\text{ClAg}} = 1,212 \cdot 10^{-10}$$

On peut déterminer ainsi que le décalage expérimental des potentiels est de +21,2 mV, que la concentration en ions Ag^+ au point D.E.P. de Cl^- est de $2,658 \cdot 10^{-6}$, et que par conséquent, la concentration des ions Cl^- en ce point est de $1,8586 \cdot 10^{-3}$, on en déduit que la quantité d'ions Cl^- initiale est de $6,1896 \cdot 10^{-6}$, soit une erreur par défaut de l'ordre de -5 %.

Cette méthode donne un résultat moins proche de la valeur théorique que les méthodes MED ou med ; comme la régularité des courbes de précipitation est bonne dans l'ensemble, on peut admettre que le produit de solubilité de ClAg varie de façon notable entre le début et la fin de la précipitation des chlorures.

De plus, l'application de la méthode de dosage par D.E.P. donne également un résultat par défaut, comme les méthodes MED et med ; par conséquent, lorsque la précipitation des chlorures peut être localisée sur la courbe, une partie des ions Cl^- , environ 1 à 5 %, ont déjà été entraînés dans le précipité.

Conclusion sur le dosage 75.

Pour ce dosage qui a été un dosage bromures-chlorures, en solution SnH_2 N/10, tous deux à concentration initiale $2 \cdot 10^{-3}$, nous avons noté :

1°) Les potentiels ont été stables tout au long de la précipitation des bromures ; une certaine instabilité a été notée dans la précipitation des chlorures, lorsque la floculation du précipité a été apparente, puis à nouveau pendant les derniers $3/4$ de la précipitation des chlorures ; à partir de ce point équivalent, les potentiels redeviennent très stables.

2°) Le précipité reste à l'état colloïdal pendant la précipitation des bromures ; lorsque les chlorures commencent à précipiter, on note, jusqu'à la fin du dosage, une coexistence d'une suspension colloïdale, d'un flocculat qui surnage, et même d'un sédiment dont la présence a été mise en évidence de façon très nette en fin de dosage.

3°) L'ensemble de la courbe de précipitation est régulier, mais présente cependant des différences notables avec la courbe théorique correspondante. La forte asymétrie de la courbe, dans la zone du point équivalent des bromures, est due à la proximité du début de précipitation des chlorures ; la courbe de précipitation des chlorures est sensiblement symétrique, mais on notera une certaine irrégularité des points correspondant à la zone de relative instabilité des potentiels.

Les résultats quantitatifs sont convenables étant donné que les dilutions étaient déjà assez grandes, pour le dosage de l'ion Cl^- ; par contre, pour l'ion Br^- , la proximité de la précipitation des chlorures a déformée suffisamment la zone du point équivalent des bromures, pour que l'erreur soit par excès de l'ordre de 3 à 5 % suivant la méthode utilisée.

Donc, bien que SO_4H_2 N/10 ait été un facteur de régularisation, l'interaction de la précipitation des chlorures et celle des bromures, n'a pu être évitée totalement, comme le montre la forte asymétrie de la zone du point équivalent des bromures ; les potentiels ont été fortement stabilisés, surtout pour la précipitation des bromures, en même temps que le précipité a été maintenu à l'état colloïdal ; par contre, dans la zone de précipitation des chlorures, le précipité obtenu a été hétérogène, et les potentiels quelque peu instables ; enfin, les résultats quantitatifs, convenables pour le dosage des chlorures + bromures, ont donné une valeur nettement par excès pour les bromures.

FINALEMENT, si SO_4H_2 est un additif favorable permettant de diminuer très nettement les phénomènes d'adsorption de l'halogénure le plus soluble sur le précipité, son action n'est pas suffisante pour que l'on puisse estimer que le problème a été résolu : on pourra essayer des concentrations plus importantes en SO_4H_2 , ou utiliser d'autres acides tels que PO_4H_3 ou CH_3COOH .

Cependant, d'après MARTIN (267), les erreurs provenant de la formation de cristaux mixtes sont reproductibles, et par conséquent, il est possible de calculer des facteurs de correction qui accroissent très sensiblement la précision des mesures : par cette méthode empirique, il est donc possible de considérer que des dosages suffisamment précis dans la pratique du laboratoire d'analyses sont parfaitement réalisables.

Note.

En milieu hydroacétonique à 30-40 % d'acétone acidifiés par SO_4H_2 2N, les dosages de deux halogénures ont été réalisés par STREIPA (294).

CONCLUSION SUR LES DOSAGES QUI ONT ETE EFFECTUES
SUR DEUX HALOGENURES A LA FOIS.

L'étude systématique des dosages de deux halogénures initialement présents dans la même solution, n'a pu être faite de façon systématique ; on peut supposer que les moyens qui ont été mis au point pour améliorer le dosage d'un seul halogénure, sont généralisables au cas de deux halogénures ; cependant, il est possible, par des exemples pris dans des cas particuliers, de montrer l'interaction de ces halogénures quant à leur propre précipitation et quant à la position des points équivalents.

Le premier groupe étudié a été celui du dosage $I^- + Cl^-$ en solution pure, le deuxième celui de $Br^- + Cl^-$ en solution SO_4H_2 N/10.

1°) GRUPE DES DOSAGES $I^- + Cl^-$ EN SOLUTION AQUEUSE PURE.

Ces dosages ont été effectués à des concentrations initiales comprises entre 10^{-3} et 10^{-2} ; les principales observations sont les suivantes :

1°) Les potentiels semblent stabilisés ; en réalité, ils évoluent lentement, si on les étudie sur une plus longue période : le précipité n'est donc pas en équilibre avec la solution surnageante.

2°) De faibles proportions d'ions Cl^- stabilisent le précipité à l'état colloïdal ; pour des proportions équivalentes, le précipité colloïdal floccule seulement à l'approche du point équivalent des chlorures ; enfin, pour des proportions plus importantes d'ions Cl^- , le précipité floccule au fur et à mesure de sa formation, et ne semble pas être homogène.

3°) Les courbes de précipitation sont régulières dans tous les cas, mais on observe toujours un dédoublement du point équivalent des iodures, qui s'estompe de plus en plus, comme est augmenté la proportion d'ions Cl^- ; enfin, dans la zone du point équivalent des chlorures, la courbe de précipitation est d'autant plus asymétrique que la proportion initiale des ions Cl^- est plus élevée, ce phénomène semblant correspondre à un remaniement progressif du précipité.

4°) Si les résultats quantitatifs sont toujours satisfaisants pour I^- , en ne retenant pour celui-ci que le premier point équivalent apparent, le dosage des chlorures est d'autant plus satisfaisant que la proportion initiale d'ions Cl^- est plus faible ; D.E.P. est d'application peu satisfaisante pour Cl^- , ce qui semble souligner encore une évolution dans la structure du précipité mixte $I^- + Cl^-$.

2°) GRUPE DES DOSAGES $Br^- + Cl^-$ EN SOLUTION SO_4H_2 N/10.

Ces dosages effectués à la concentration de l'ordre de 10^{-3} ont montré :

1°) Les potentiels sont stabilisés dans la zone de précipitation de Br^- ; cette action est moins complète dans la zone qui précède le point équivalent des chlorures.

2°) Le précipité reste à l'état colloïdal pendant toute la précipitation des bromures ; pendant celle des chlorures le précipité est hétérogène.

3°) En comparant la courbe théorique à la courbe expérimentale, on note une zone de transition entre la précipitation des chlorures et celle des bromures ; on note également une certaine dispersion des points dans la zone qui précède le point équivalent des chlorures.

4°) Le dosage de la somme ($\text{Br}^- + \text{Cl}^-$) est toujours satisfaisant ; pour le dosage des bromures, MFD donne le meilleur résultat, étant donné la forte asymétrie de la courbe de précipitation, produite par le début de précipitation des chlorures sur la zone du point équivalent de Br^- . Le dosage des chlorures, par D.E.P., est moins satisfaisant que par les autres méthodes, le produit de solubilité de ClAg variant légèrement en cours de dosage ; enfin, une partie des chlorures a été entraînée dans la précipitation des bromures, 1 à 5 % suivant la méthode considérée.

Finalement, si l'on compare ces deux groupes de dosage, on observe que le premier halogénure a toujours pu être dosé avec précision, mais qu'en l'absence de SCl_2 , la somme des deux halogénures ne peut être déterminée avec exactitude, sauf si le deuxième halogénure est en faible proportion.

SCl_2 maintient le précipité à l'état dispersé, tout au moins pendant la précipitation du premier halogénure, tout en stabilisant les potentiels dans cette même zone ; il n'empêche pas la précipitation du deuxième halogénure, qui se produit plus tôt que prévu théoriquement ; connaissant l'action très favorable de SCl_2 dans la précipitation d'un seul halogénure on conclut que SCl_2 ne peut cependant empêcher une certaine interaction dans la précipitation des halogènes, le moins insoluble étant entraîné dans la précipitation, dans la zone du point équivalent du premier halogénure dosé ; SCl_2 ne peut non plus maintenir le précipité dans une même structure cristalline tout au long de la précipitation.

On notera qu'il est possible de résoudre le dosage de deux halogénures présents dans la même solution, en déplaçant l'un d'eux par oxydation et en le recueillant par distillation dans une autre solution, dans laquelle il sera seul à être titré ; ainsi CLARK (13) déplace Br^- d'un mélange $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$, par oxydation par le mélange $\text{MnO}_4\text{K} + \text{SCl}_2$, et le reçoit dans une solution ammoniacale diluée, qu'il acidifie ensuite et additionne de NO_3NH_4 : ainsi des traces de Br^- peuvent être dosées dans des quantités plus importantes de Cl^- . De même d'après R.F. NEWTON et E.R. NEWTON (205), on peut déplacer tout Br^- par un excès d'eau de chlore ; Br_2 recueilli dans un grand excès de solution de SCl_2 , qui le transforme en BrNa que l'on peut alors doser potentiométriquement.

Si au contraire c'est Cl^- qui est à l'état de traces, CLARK le dose dans la solution oxydée, dont Br^- a été déplacé.

NOVITSKAYA et BLINOVA (362) déplacent Br^- d'un mélange $\text{Cl}^- + \text{Br}^-$, par oxydation par chauffage en présence de NO_3H à 200°C , jusqu'à ce que la solution reste incolore ; pour éviter que le volume diminue trop et que l'acidité ne devienne inférieure à 1,5 N, un peu d'eau est ajoutée de temps en temps, afin qu'il n'y ait pas de pertes de Cl^- . Ces auteurs terminent le dosage par mercuripotentiométrie.

GIAN CARLO MAURA (345) séparent I^- ou Br^- d'un grand excès de Cl^- par oxydation NO_3H , adsorption sur une résine Amberlite IRA 400 ou I mac SH, ou Kartel A 300, sous forme d'un polyhalogénure ; on élue ensuite par Na_2SO_3 qui redonne un halogénure alcalin que l'on titre alors.

D'après NEBBIA et PAGANI (195) on peut extraire Br^- d'un mélange $\text{Cl}^- + \text{Br}^-$, afin de doser Cl^- seul, en oxydant Br^- par KBrO_3 0,1N + SO_4H_2 10 %, et en superposant à la solution, une solution de disobutylène ou d'amylène dans CCl_4 . On agite jusqu'à disparition de la couleur jaune prise par la solution, par adsorption de Br^- par un de ces hydrocarbures non saturé. On sépare ensuite la solution aqueuse dans laquelle on peut alors doser Cl^- seul.

On peut également déplacer Br^- du mélange $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$, dans lequel Br^- est en petite quantité, par MnO_4K , puis le doser, selon HARTNER (179).

KOLTHOFF (180) rappelant que I_2 est un agent d'oxydation plus faible que Br_2 et Br_2 que Cl_2 , indique qu'il est par conséquent possible, par utilisation d'oxydants de plus en plus puissants, de déplacer successivement d'une solution I^- puis Br^- , enfin Cl^- . KOLTHOFF donne quelques-uns de ces mélanges oxydants, tels que $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KBrO_3 , KIO_3 , ainsi que KMnO_4 en se référant à CROTCING ou à BRAY.

E. KAHANE et M. KAHANE (193) et (194) réalisent la séparation quantitative des trois halogénures ($\text{Cl}^- + \text{Br}^- + \text{I}^-$) par une oxydation globale des trois halogénures, mais en les recevant dans des barboteurs différents. L'oxydation se réalise à la température ordinaire par NO_3H 12,34 N + 1 cm³ de NO_2Na 30 %.

L'adsorption des halogènes se fait dans l'ordre suivant :

1°) Dans plusieurs flacons contenant NO_3H 6,62 N, placés en série, on retient tout Cl_2 .

2°) Dans un flacon SO_3Na_2 10 %, on retient Br_2 .

3°) Enfin, dans un flacon NaOH 10 %, on absorbe I_2 .

(Il faudrait s'assurer que ces halogènes sont retenus sous forme d'halogénures avant de commencer le titrage argentopotentiométrique.

On peut aussi doser Cl^- dans des mélanges avec Br^- , SCN^- et ClO_3^- , en séparant ces derniers par une oxydation par ébullition en milieu SO_4H_2 0,6 N et en présence d'un excès de $(\text{SO}_4)_2\text{Ce}$, dont on réduit ensuite l'excès en Ce^{+++} par H_2O_2 . Si Cl^- se trouve en mélange avec I^- et CN^- , on peut dégager ces derniers par addition de SO_4H_2 et d'un peu de NaNO_2 . La titration de Cl^- peut alors être entreprise par potentiométrie avec NO_3Ag , comme réactif titrant. Ces méthodes de séparation introduiraient une erreur inférieure à 1 %.

Citons également MURPHY, CLABAUGH et GIL CHRIST (222), séparant successivement d'un mélange $\text{Cl}^- + \text{Br}^- + \text{I}^-$, l'ion I^- par oxydation par H_2O_2 en milieu faiblement acide, Br^- par NO_3H , l'ion Cl^- restant finalement seul dans la solution.

D'autres voies semblent être possibles que celles de l'oxydation croissante ou d'une adsorption fractionnée des X_2 dégagés ; c'est ainsi que SICHIGOL (181), opérant dans un milieu peu riche en NH_4OH , 10 % de Cl^- , complexe Cl^- et peut ainsi précipiter seulement I^- et Br^- dans un mélange $\text{I}^- + \text{Br}^- + \text{Cl}^-$; à de plus fortes concentrations de NH_4OH (200 % de Cl^-), Cl^- serait dosé sous la forme $\text{AgCl} \cdot \text{NH}_3$, à côté de I^- et Br^- et avec, d'après l'auteur, d'excellents résultats.

DISTANCOV (333) a aussi étudié les solubilités de XAg dans NH_4OH et déterminé les compositions des mélanges $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ permettant la séparation des XAg .

Quant à DEGERSC et LINDENBAUM (219), ils séparent préalablement les trois halogénures par une résine échangeuse d'ions.

Une autre méthode serait possible selon TETSU KASHIMA (37) qui réalisent le dosage argentopotentiométrique différentiel du mélange $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ en deux temps :

1°) en solution aqueuse, détermination de I^- , le moins soluble des deux halogénures.

2°) après addition d'acétone afin d'avoir une solution à solvant hydroacétonique 50 %, dosage de Cl^- .

En transposant sur une méthode classique, il devrait être intéressant d'opérer en solutions initiales suffisamment diluées pour que ClAg ne soit insolubilisé qu'après addition du solvant organique, et ainsi pouvoir doser séparément I^- et Cl^- .

IX°) DOSAGE DE L'ION FLUOR
=====

1

Le dosage direct de l'ion fluor par argentopotentiométrie n'est pas possible du fait de la solubilité élevée du fluorure d'argent.

Le dosage indirect a été réalisé par BOGNAR et NAGY(305). Après formation d'un complexe $PbClF$, par addition de Cl_2Pb à un pH déterminé, ce complexe est insolubilisé par passage à un autre pH. Après une sédimentation de 24 heures, $PbClF$ est dissous dans NO_3H . Puis par argentopotentiométrie, on dose Cl^- .

Les résultats seraient les suivants :

en macrométhode 20 à 40 mg F^- sont dosés de +0,95 à -0,27 %

en semi-microméthode 3 à 17,5 mg F^- sont dosés de +0,95 à -0,27 %

en microméthode, 0,1 à 5 mg F^- sont dosés de -1,9 à -3,4 %

La précision serait donc très bonne.

Pour KHADEEV et SARAEVA (348), si la précision est satisfaisante pour des prises d'essai supérieures à 3 mg F^- , entre 1 et 3 mg, l'erreur relative serait de 3 à 4 %.

On notera que VINNIK termine ce dosage par mercurimétrie et non par argentométrie.

Note.

A titre de documentation, F^- est titrable directement par potentiométrie avec Th^{4+} , avec une électrode Pt, et un pH 2,2. TARAYAN (344)

X•) D O S A G E D E L ' I O N A R G E N T
=====

Les comparaisons de dosages X^- par Ag^+ et Ag^+ par X^- , faites dans les chapitres expérimentaux précédents ont montré que les dosages directs X^- par Ag^+ étaient quelque peu plus satisfaisants que les dosages inverses ; mais les observations générales faites sur les dosages directs sont certainement valables pour les dosages inverses, et par conséquent, la sensibilité de ces dosages ira en diminuant de I^- à Br^- puis Cl^- .

Cependant, d'après SHIGERU YUKOSUKA qui a comparé les dosages potentiométriques de Ag^+ par $NaCl$, KBr et KI , les dosages par KBr seraient les meilleurs. (299).

On notera aussi que le dosage de l'ion Ag^+ peut être réalisé par argentopotentiométrie non seulement à l'aide des ions Cl^- , Br^- ou I^- , mais également avec l'ion S^{--} , HUBICKI et GRCSZEK (284).

On sait que SAg_2 est très insoluble et doit donc théoriquement, tout au moins, permettre des dosages très précis de l'ion Ag^+ .

Lorsque les solutions à doser sont très diluées, il est possible d'adsorber ces traces d'ions Ag^+ sur une résine échangeuse de cations, type Ilco 211 w ; Ag^+ est ensuite élué avec SC_3Na_2M , Mc NUTT et MACER, pour former une solution de volume beaucoup plus faible que la solution initiale. (357).

XI°) C C M P L E M E N T S
=====

TECHNIQUES ET PRATIQUES
=====

La théorie et la technique des dosages argentopotentiométriques, ont été développés dans les chapitres précédents ; mais comme il arrive souvent, lorsque l'on veut répéter des expériences rapportées par différents auteurs, et obtenir des résultats aussi précis, on rencontre des difficultés de réalisation qui viennent de ce que les détails opératoires n'ont pas été donnés. Ces détails opératoires, utilisés dans la réalisation des dosages expérimentaux précédents, seront énumérés dans ce chapitre, tout au moins pour ceux qui se sont révélés au cours de la mise au point des dosages argentopotentiométriques, comme étant importants ; ainsi, seront étudiés successivement :

- les solvants qui ont été utilisés.
- les réactifs, plus particulièrement quant à leur bonne dessiccation.
- les solutions (avec la pesée des réactifs, la préparation et la conservation des solutions).
- les instruments de volumétrie (manipulation, entretien, drainage, influence de la température, de la pression atmosphérique, de l'humidité de l'air).
- la présentation des résultats (avec une application du calcul statistique au problème particulier des dosages argentopotentiométriques).

A l'énumération de ces différents facteurs de pratique argentopotentiométrique, on notera qu'aucun d'eux n'est spécifique de cette technique ; mais la grande sensibilité et la précision des dosages argentopotentiométriques est telle, que les difficultés rencontrées dans l'amélioration des résultats qualitatifs et quantitatifs, proviennent généralement de ce que l'on a atteint pour chacun des facteurs ci-dessus, les limites de possibilité.

LES SOLVANTS.

Le solvant a été généralement l'eau, mais parfois un solvant hydro-organique ; des renseignements seront donc donnés sur la qualité de l'eau utilisée, et sur la provenance des solvants organiques.

1°) L'EAU.

L'eau distillée a été transformée en eau bidistillée au laboratoire même ; des quantités importantes d'eau bidistillée sont nécessaires, non seulement pour préparer les solutions, mais pour rincer le matériel de volumétrie, les électrodes, les ponts, les pipettes...

L'appareil de fabrication de cette eau bidistillée était en pyrex et du type décrit par WEBODA, selon la disposition indiquée sur la fig. (159) ; cet appareil, à niveau constant, permet un fonctionnement régulier, pendant de nombreuses heures, avec un simple contrôle du débit de la réserve, et le changement du flacon qui recueille l'eau bidistillée.

Un peu de KOH RP, était ajouté dans le ballon de distillation dans l'espoir de retenir les dérivés halogénés éventuels ; l'eau du ballon en distillation était changée, chaque fois qu'un dépôt notable s'y formait.

L'eau bidistillée était recueillie encore tiède dans un ballon en pyrex ; dès qu'il était plein, le bouchon rodé qui lui correspondait, était mis en place pour protéger cette eau de l'action de l'air (CO_2) et la maintenir à l'abri des moisissures. De toute manière, les quantités stockées ne correspondaient qu'au besoin de quelques jours.

Cette eau bidistillée a été contrôlée, par mesure conductrimétrique, et des dosages potentiométriques (dosage 31) effectués directement sur cette eau, n'ont pas révélés la présence d'halogénures ou d'autres substances précipitables, par les ions Ag^+ .

2°) LES SOLVANTS ORGANIQUES.

Les solvants organiques ont été des réactifs RP, de pureté analytique.

L'acétone qui a été utilisé au dernier rinçage, afin de permettre le séchage rapide des pipettes, par aspiration d'air, était bien entendu de pureté RP.

Ces solvants se sont révélés satisfaisants.

LES REACTIFS.

Les réactifs utilisés étaient en provenance des laboratoires Rhône Poulenc, et de pureté RP. La pureté de ces réactifs étant largement suffisante pour les expériences argentopotentiométriques qui étaient envisagées, leur purification, par d'éventuelle recrystallisation, n'a pas été envisagée.

On insistera seulement sur la nécessité de s'assurer de la parfaite dessiccation des halogénures alcalins et du nitrate d'argent, qui sont les réactifs fondamentaux de la précipitation des halogénures d'argent ; on doit séparer les halogénures alcalins qui sont très stables à la chaleur, du nitrate d'argent, qui exige dans sa dessiccation des précautions particulières.

1°) LA DESSICCATION DES HALOGENURES ALCALINS.

La dessiccation complète de ces sels, est longue à obtenir : ainsi, SCRENSSEN (125) en étudiant la dessiccation de cristaux de ClNa dissous, puis recrystallisés, a montré qu'après :

4 heures de dessiccation	à $180-250^{\circ}\text{C}$	il reste	1,9 %	d'eau
12 heures	"	à $180-250^{\circ}\text{C}$	"	1,4 % "
12 heures	"	à 300°C	"	0,9 % "

D'après SCHOCRL (126), après une dessiccation à :

120°C	il reste	3,7 %
360°C	"	0,6 %.

La dessiccation complète nécessite l'utilisation d'une température de $500-600^{\circ}\text{C}$, que l'on peut obtenir dans un four électrique, ou à défaut dans un creuset chauffé à la flamme d'alcool (le gaz d'éclairage étant par trop impur).

Pratiquement, comme les réactifs étaient fournis anhydres, les halogénures alcalins ont été simplement desséchés à nouveau dans une étuve électrique à 110°C pendant 24 heures (après avoir été soigneusement pulvérisés) et disposés dans des couvercles de boîtes de Pétri ; puis ces couvercles ont été placés dans des dessiccateurs à acide sulfurique : la dessiccation est ainsi poursuivie pendant plusieurs jours, avant que ne soit effectué un prélèvement d'halogénures alcalins, pour la préparation d'une solution titrée ; la conservation est assurée en maintenant ces halogénures alcalins dans ces dessiccateurs à atmosphère anhydre, de telle sorte qu'il y ait toujours quelques centaines de grammes ainsi desséchés pendant plusieurs semaines.

2°) LA DESSICCATION DU NITRATE D'ARGENT.

On sait que le nitrate d'argent est beaucoup moins stable, et qu'il faut éviter qu'il n'entre en contact avec des poussières qui le réduiraient, lors d'un chauffage, en produisant

un brunissement dû à la formation d'argent ; on doit également éviter l'action de la lumière qui favorise également cette réaction.

D'après RICHARDS et FORBES (127) on peut chauffer NC_3Ag à 110°C pendant un temps assez prolongé, puis le porter 15 minutes à $220-225^\circ \text{C}$ à une température qui est au-dessus de son point de fusion (208°C). Un chauffage de plusieurs heures à 110°C n'altérerait pas NC_3Ag . Cependant d'après SCHOCRL (126) il y aurait formation de traces négligeables de nitrites.

A des températures supérieures, il y a formation d'argent réduit, et le sel mis en solution donne une réaction alcaline.

Pratiquement, le nitrate d'argent a été pulvérisé au mortier, placé dans des couvercles de boîtes de Pétri, et conservé en atmosphère deshydratante comme pour les halogénures alcalins, pendant plusieurs jours, avant prélèvement.

Les réactifs, ainsi préparés, ont donné toute satisfaction ; on donnera un test de détection d'humidité mis au point par SCRENSSEN : on deshydrate un long tube à la flamme, puis on le laisse refroidir en air anhydre. On introduit ensuite une petite quantité de sels à tester au fond du tube que l'on chauffe au rouge ; la présence de rosée dans le haut du tube, resté froid, traduirait une quantité d'eau supérieure à $1/10.000$.

C) LES SOLVANTS.

La préparation des solutions titrantes, est une partie importante de la technique argentopotentiométrique qui fait appel à la volumétrie dans la manipulation des petites quantités de réactifs : comme il est d'usage, les solutions préparées étaient des solutions molaires ou des solutions normales, et le plus généralement des sous-multiples de ces unités.

Pour des mesures très précises, on pourrait utiliser une technique pondérale ; soit en utilisant les fractions molaires ou plus simplement des équivalents grammes par mille grammes de solution que l'on appellerait des "Normalités Gramme".

Après quelques observations sur la pesée des réactifs, et la préparation des solutions, on donnera quelques conseils quant à leur conservation.

1°) LA PESEE DES REACTIFS.

La pesée, en atmosphère deshydratée, est fortement déconseillée, si la fermeture de la balance n'est pas étanche, et si la force des desséchants varie avec leur degré d'hydratation ;

quant aux pesées, elles s'effectueraient sur un verre de montre, pour les micro-balances, et dans des pèse-filtres en verre, à bouchon rodé, dans les autres cas : la surface intérieure de ces pèse-filtres, est nettoyée au mélange sulfochronique, puis à l'eau ordinaire, à l'eau bidistillée, ensuite, séchage dans une étuve électrique à température nettement supérieure à 110° C ; on les laisse refroidir dans des dessiccateurs à atmosphère deshydratée, le bouchon rodé étant mis en place ; on les transporte ensuite dans la pièce de pesée, pour la mise en équilibre thermique, et après les avoir sortis des dessiccateurs, pour que la réhydratation de la surface extérieure puisse s'effectuer, les pèse-filtres (ainsi que les verres de montre) sont manipulés avec des gants en caoutchouc.

2°) LA PREPARATION DES SOLUTIONS.

Les fioles jaugées étaient en verre pyrex, à fermeture rodée ; elles sont nettoyées intérieurement et successivement par le mélange sulfochronique, l'eau ordinaire, l'eau bidistillée, ces dernières trois fois de suite.

Après avoir transféré le corps à dissoudre, directement du pèse-filtre, dans la fiole choisie, on ajoute les eaux de rinçage du pèse-filtre ; l'eau bidistillée est ajoutée progressivement et on agite chaque fois ; quand la solution arrive dans le col de la fiole, à proximité du trait de jauge, on essuie avec un papier filtre enroulé sur lui-même, les gouttes d'eau bidistillée qui sont restées accrochées dans le col de la fiole, au-dessus du trait de jauge.

On laisse la solution s'homogénéiser et s'équilibrer thermiquement une douzaine d'heures, sans agiter ; on complète le niveau avec de l'eau bidistillée, délivrée d'une pipette, en évitant de mouiller le col de la fiole ; on laisse à nouveau reposer 12 heures. On évite d'agiter par renversement de la fiole, afin de ne pas risquer de perdre un peu de solution à travers la fermeture ; de plus, le rodage serait alors mouillé, et la solution, maintenue dans cette partie de la fiole, se dessècherait (ce qui modifierait la concentration de la solution au moment de son transvasement).

La solution est ensuite transvasée dans un flacon en pyrex à fermeture rodée ; on conserve à l'abri de la lumière dans la pièce de titration, afin qu'un équilibre thermique permanent soit maintenu entre toutes les solutions.

Le pipetage de la solution, contenue dans ces flacons, ne se fait pas directement, mais après un transvasement dans des pèses-filtres de forme haute, qui servent de flacons intermédiaires ; après le transvasement, on essuie le rodage du flacon par attouchement avec du papier filtre ; on évite de frotter car le papier se déliterait.

Les solutions jusqu'à la dilution N/1.000 sont préparées directement par pesée : on évite ainsi d'accumuler les erreurs

par dilutions successives. Au delà de cette dilution, le calcul d'erreurs montre qu'il vaut mieux opérer par dilution d'une solution plus concentrée.

Le calcul d'erreurs a également montré qu'on devait utiliser une seule et même fiole, pour la préparation de toutes les solutions ; ainsi, il a été utilisé comme fiole étalon, une fiole de 250 cm³ et l'erreur de mesure a été réduite à l'erreur de lecture dans l'appréciation de mise à niveau du ménisque formé, par la surface supérieure de la solution, dans le col de la fiole, soit 0,4/1.000 additionnée de l'erreur provenant de la pesée des réactifs : ainsi il est estimé qu'une solution M/100 était exacte à 0,5/1.000 Près.

3°) CONSERVATION DES SOLUTIONS.

Les solutions ont été conservées dans des récipients de verre. Si l'on veut utiliser d'autres matières, on s'assurera qu'il n'y a aucune interaction notable, physique ou chimique, entre ces substances et les solutions à conserver ; c'est ainsi par exemple que le polyéthylène, d'après ALLEN et PICKERING (34) est impropre à la conservation des solutions Br⁻.

Les flacons de stockage sont manipulés le moins souvent possible, et leurs solutions sont renouvelées tous les trois mois au maximum ; les solutions intermédiaires contenues dans les pèse-filtres, ne sont pas conservées au delà d'une quinzaine de jours.

Les solutions de titre inférieur à M/1.000 sont renouvelées fréquemment ; elles sont même préparées extemporanément pour les solutions de NO_3Ag .

Il serait peut-être intéressant d'acidifier légèrement les solutions de NO_3Ag , par un peu de NO_3H , pour en faciliter la conservation et diminuer l'adsorption des ions Ag^+ ; quant aux solutions d'halogénures alcalins, on pourrait en rajoutant une trace de KOH ou NaOH , selon le cas, alcaliser très légèrement le milieu, et éviter ainsi les pertes par volatilisation d'acides halogénés, et même d'halogènes ; on a remarqué par exemple que les solutions d'iodures conservées à pH = 6, jaunissaient spontanément en quelques mois, tout en dégageant une très nette odeur d'iode. Pour stabiliser ces solutions d'iodures, LANGE et BERGER (133) recommandent de conserver les solutions IK sous azote.

Donc, la préparation des solutions a été tout à fait classique ; elle se caractérise seulement par un ensemble de précautions qui permettent à l'opérateur d'être assuré de l'exactitude maxima du titre de ces solutions, et de leur bonne conservation.

4°) CAS DES SOLUTIONS A TITRER.

Les solutions inconnues à titrer, peuvent comporter des ions susceptibles de perturber les mesures argentopotentiométriques.

NAGAO IKEDA et HITOSHI KUROCKA (186) donnent le moyen de doser Cl^- en présence de quantités considérables d'ions SO_4^{--} en opérant en milieu 50 % éthanol. Quant aux traces d' H_2S , il serait préférable à une ébullition en présence de SO_4H_2 , qui entraîne souvent des pertes de Cl_2 , d'ajouter à la solution une suspension de CO_3Cd .

Si l'iode est à plusieurs valences, on transformera les dérivés iodés en iodures par des réducteurs ; INGLIS (243) dans procédé de microdétermination du Cl^- , Br^- ou I^- dans les composés organiques, après minéralisation au peroxyde de sodium, puis acidification, utilisent le sulfate d'hydrazine.

Si les halogénures sont en combinaison organique, il existe de nombreuses méthodes de minéralisation ; cependant, KIRSTEN (264) donne une technique applicable aux microdéterminations des X, et qui se détermine par un titrage potentiométrique ; les produits de combustion des dérivés halogénés, sont adsorbés dans un courant d'oxygène humide à 50°C , sur du Zn en grains. Les halogénures de Zn sont ensuite élués avec CH_3COCH_3 puis titrés avec NC_3Ag .

5°) TITRAGE PAR Ag^+ FORME ELECTROLYTIQUEMENT.

Il est possible que les travaux de KOWALKOWSKI, KENNEDY et FARRINGTON (198) permettent de remplacer la solution de NC_3Ag par l'introduction des ions Ag^+ dans la solution par électrolyse. Ces auteurs ont en effet réalisé de tels dosages sur les iodures, mais par ampérométrie. Il doit être possible de transposer cette technique à la méthode argentopotentiométrique. Cette méthode serait particulièrement intéressante dans le cas du microdosage, ou en atmosphère sans oxygène, car les titrations ainsi réalisées pourraient être faites dans une enceinte close.

Quant à RAISAY, BROWN et CROGHAN (241), les ions Ag^+ nécessaires au titrage sont libérés par électrolyse à partir de la charge électrique acquise par un condensateur placé en série. Cette technique permettrait des dosages très faibles, même de l'ordre de $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3$, et des quantités d'ions Cl^- de l'ordre de 10^{-4} auraient été dosées avec une déviation standard inférieure à $\pm 1 \%$.

D) LES INSTRUMENTS DE VOLUMETRIE.

Il existe un certain nombre de traités de volumétrie, dont un de KOLTHOFF (379) On peut également consulter DEAN et HERRINGSHAW (349) qui ont étudié les causes d'erreurs des instruments volumétriques.

Les mesures volumétriques peuvent atteindre une grande précision, si les volumes manipulés sont suffisants ; ainsi DURANTON (153) opérant sur des portions de 100 cm^3 , et finissant avec une

microburette, a montré expérimentalement que les volumes pouvaient être connus à 0,001 % près, permettant une standardisation des solutions à 0,01 % près.

Les volumes manipulés au cours de cette thèse, ont été beaucoup plus faibles, car la mise au point d'une méthode pratique, a été menée conjointement à une amélioration des connaissances techniques des dosages argentopotentiométriques.

On justifiera d'abord le choix des instruments qui furent utilisés ; on donnera quelques détails de manipulations et d'entretien de ce matériel ; on rappellera quelques notions sur le phénomène de drainage des pipettes ; on donnera une méthode originale de calcul de la normalité d'une solution en fonction de la température ; quant à l'influence de la pression atmosphérique, ou du degré hygroscopique de l'air, on montrera dans le cadre des dosages argentopotentiométriques, qui furent réalisés, que ces deux facteurs, très importants dans d'autres techniques de mesures, peuvent être ici considérés comme n'influençant pas, par leur variation, la précision des mesures argentopotentiométriques.

1°) CHOIX DES INSTRUMENTS DE VOLUMETRIE.

Les instruments de volumétrie furent utilisés en petit nombre, et on peut tous se les procurer facilement dans le commerce ; ces instruments ont été les suivants :

1°) un ballon jaugé pyrex, de 250 cm³, à bouchon rodé, et provenant de Prolabo, servant de ballon étalon.

2°) des pipettes ou micropipettes.

Il a été utilisé une pipette étalon Prolabo de 1,000 cm³ divisée en 1/10, et permettant de mesurer 1 cm³ à $\pm 0,001$ cm³.

Puis des micropipettes qui furent les suivantes :

- une micropipette 0,1 000 cm³, subdivisée en 0,0010 cm³ et permettant de mesurer les volumes délivrés à $\pm 0,0001$ cm³.
- une micropipette 0,2 000 cm³
- une autre de 0,0200 cm³
- enfin une de 0,00100 cm³.

Ces micropipettes étaient également d'origine Prolabo. Il n'a pas été utilisé de burettes, car celles qui étaient en notre possession donnèrent des résultats beaucoup moins satisfaisants que ceux obtenus à l'aide de ce jeu de pipettes et de micropipettes ; de plus, on évitait ainsi une éventuelle interaction des solutions titrantes et de la graisse nécessaire à la lubrification des robinets.

Au cas où l'expérimentateur désirerait utiliser une technique d'ultramicro-analyse, il est recommandé de se reporter à l'ouvrage de KIRK (154). Des modèles d'ultramicro-burettes sont également donnés par MATOUZEK (188), RADCUKO THOMAS et FROMEL (189), ZIEGELHOFFER, HUBKA et FUGLSINGER (343) ; mais les manipulations souvent effectuées par l'intermédiaire du mercure, peuvent modifier le titre des solutions X^- ou Ag^+ délivrées. GUMIERICI (235) donne aussi un modèle simple de micro-burette, ainsi que HABERMANN (283). PECAR décrit une micro-burette gravimétrique, évitant une calibration pénible, ainsi qu'une micro-burette horizontale avec réservoir sans robinet.

Une étude sur les sources d'erreurs dans les pipettes volumétriques sera en particulier trouvée dans un article de LEHMANN (289).

2°) MANIPULATION.

La pipette de 1 cm³ servait à la fois pour mesurer la prise d'essai de la solution à titrer, et pour réaliser la plus grande partie du dosage : ce n'est qu'au voisinage du point équivalent que l'on utilisait les micropipettes, aussi longtemps que possible avec la solution titrante utilisée dans la pipette, afin de maintenir au minimum la variation de volume de la solution en titrage ; ce n'est que lorsque les volumes des solutions titrantes à mesurer devenaient trop petits, que l'on utilisait des solutions de plus en plus diluées ; le point équivalent dépassé, le même processus était observé, mais en sens inverse, et l'on terminait à nouveau le dosage, en mesurant les volumes à l'aide de la pipette.

Pour manipuler les solutions, dans les pipettes, ou les micropipettes, on eut recours à un procédé par aspiration et refoulement, en reliant l'extrémité supérieure de la pipette ou de la micropipette, utilisée, à une seringue, par l'intermédiaire d'un tube de caoutchouc à paroi épaisse : le tout est monté par l'intermédiaire de pinces, sur un pied de laboratoire ; ainsi, les liquides mesurés, peuvent être distribués peu à peu dans la solution en titrage, comme on le ferait à partir d'une burette ; de plus, cette manipulation à distance, évite une introduction accidentelle de salive comme cela serait possible si l'aspiration se faisait à la bouche.

Ce mode de manipulation demande certaines précautions :

1°) Le tube de caoutchouc doit être à paroi épaisse et doit être bien fixé en son milieu, sur le montant du pied, afin qu'il n'ait pas tendance à se plier un peu sur lui-même, et à amener de cette façon un écoulement de la solution titrante, d'autant plus intempestif que cet écoulement risquerait de passer inaperçu ; dans le même but, le graissage du piston de la seringue doit être fait très soigneusement : cette graisse doit être assez fluide, afin que la manoeuvre du piston soit aisée ;

il a été utilisé avec satisfaction une graisse à base de silicones ; on enduit le piston de cette graisse, en bandes minces et longitudinales, avant de l'introduire doucement dans le corps de la seringue ; on évite ainsi d'inclure de l'air entre les deux parois de la seringue, et l'étanchéité sera parfaite.

2°) La meilleure manière d'obtenir un déplacement très progressif du piston, dans la seringue, consiste à le pousser ou à le tirer doucement tout en le faisant tourner légèrement sur lui-même.

3°) Pour faire le zéro, on remplit par aspiration, la pipette, un peu plus, qu'il n'est nécessaire pour amener la solution au niveau du trait de jauge ; puis par attouchement rapide de l'extrémité de la pipette, ou de la micropipette, avec un petit morceau de papier filtre changé chaque fois, on ramène peu à peu le niveau de la solution en face de la marque ; la dépression ainsi créée dans la pipette, immobilisera plus sûrement la solution titrante ; il faudra également essuyer l'extérieur de l'extrémité de la pipette avec du papier filtre, pour enlever tout le liquide qui pourrait s'y trouver retenu après son immersion dans la solution, pendant la phase aspiration.

4°) Comme il est difficile d'évacuer totalement le liquide des pipettes et micropipettes, que l'on peut mettre en contact, ni avec la solution en titrage, ni avec la paroi intérieure du vase du dosage, il est commode de retirer le bulbe du thermomètre de la solution, et tout en le maintenant au-dessus de cette solution on lui fait toucher l'extrémité de la pipette ou de la micropipette : en procédant par léger attouchement il est possible de faire descendre très progressivement la liqueur titrante dans la pipette ou la micropipette ; puis la solution titrante est introduite dans la solution à doser en immergeant à nouveau le bulbe du thermomètre ; pour faciliter l'écoulement, on repoussera de temps en temps et de manière imperceptible, le piston de la seringue.

5°) Pour éviter les erreurs de parallaxe, le repérage du ménisque de la solution contenue dans les pipettes et micropipettes, peut être fait à l'aide d'un collimateur pouvant coulisser parallèlement à la pipette, on l'asservissant au support même de la pipette.

Donc, tous les dosages argentopotentiométriques peuvent être faits à l'aide de quelques instruments volumétriques, qui serviront à la fois dans la mesure des solutions titrantes, et dans la délivrance très progressive des solutions de titrage ; ainsi, on aura limité au maximum les erreurs de mesures volumétriques ; ce n'est que pour des prises d'essai importantes que l'on pourrait utiliser des quantités de réactifs pesées à l'état sec sur des microbalances, pour passer rapidement d'une partie à l'autre d'un dosage, sans qu'il y ait de changement de volume.

Enfin, la manipulation, par aspiration et refoulement, permet de manipuler très facilement de fortes petites quantités de solutions titrantes, et d'utiliser les pipettes ou micropipettes, comme on le ferait de burettes.

De cette manière, si la précision des volumes intermédiaires délivrés est diminuée, par contre le volume total, peu à peu distribué à partir d'une pipette, est connu avec une excellente précision ; quant aux volumes délivrés dans la zone du point équivalent, à l'aide des micropipettes, comme les solutions titrantes alors utilisées sont d'un titre inférieur à celles initialement utilisées, l'erreur alors commise sur la quantité d'ions titrants délivrés, restera dans de très petites limites.

3°) ENTRETIEN DES PIPETTES.

Le liquide, en s'écoulant des pipettes (ou des micropipettes) ne doit pas abandonner une partie de lui-même sur la paroi, sous forme de gouttes ; en effet, on sait que la solution doit laisser un film continu de liquide sur cette paroi, sinon ce film serait en partie entraîné avec le liquide délivré qui se trouverait ainsi plus important que prévu.

On a l'habitude de dire, dans ce cas, que la surface de verre est "grasse". D'après SCHLOSSER(129) certaines variétés de verre réagissant d'eux-mêmes sur l'eau, deviennent "grasses", et par conséquent, cette particularité serait due à une modification de la structure de ces verres, et non pas à leur revêtement par un corps gras : cette qualification de "grasse" serait donc souvent inexacte. Ce phénomène a été particulièrement fréquent, lorsque des ions Ag^+ étaient manipulés, et cette observation pourrait peut-être servir à une étude plus exacte de ce phénomène.

Au point de vue pratique, il était indispensable de traiter ces pipettes, pour les "dégraisser" ; pour cela, le meilleur procédé expérimenté, consista à aspirer une solution de potasse alcoolique dans la pipette, puis à maintenir celle-ci horizontale, pendant quelques minutes ; ensuite, on devait effectuer un rinçage abondant à l'eau ordinaire puis au mélange sulfochromique, pour réacidifier la paroi ; la pipette était soumise au rinçage habituel.

Le rinçage habituel consista entre chaque manipulation d'ions de concentration ou de nature différente, à effectuer successivement :

- un rinçage à l'eau distillée
- un rinçage à l'eau bidistillée
- une aspiration d'acétone à travers la pipette (à l'aide d'une trompe à vide)
- un séchage par aspiration d'air durant quelques minutes.

Pendant l'aspiration d'air, à travers la pipette, à l'aide d'un tube de caoutchouc relié à la trompe à vide, l'extrémité libre de la pipette (celle par laquelle se fait l'aspiration et le refoulement des solutions) est recouverte d'un petit capuchon de papier filtre, qui permet d'éviter l'aspiration des poussières.

Enfin, lors du pipetage des solutions, un premier prélèvement est rejeté : il sert de rinçage, qui permet de satisfaire la paroi de son pouvoir d'adsorption vis-à-vis des solutions manipulées, adsorptions qui risquent d'être particulièrement importantes lors de la manipulation de solutions très diluées, de l'ordre de 10^{-4} et même moins.

Donc, on veillera à "dégraisser" soigneusement le matériel utilisé, à effectuer un rinçage puis un séchage entre chaque manipulation de solutions différentes ; enfin, le premier prélèvement sera rejeté afin de mettre en équilibre la paroi des pipettes (ou des micropipettes) et les ions de la solution manipulée.

4°) LE DRAINAGE DES PIPETTES.

Ce problème doit être étudié, car les pipettes ont été utilisées d'une manière non habituelle, le liquide contenu étant généralement délivré peu à peu : on doit donc déterminer si cette méthode est valable en passant d'une solution à une autre, et si l'on doit fixer des limites de temps, minima et maxima, pour que les volumes ainsi mesurés soient reproductibles.

1°) Le phénomène de drainage selon la nature des solutions manipulées : la température et le mode d'écoulement.

On sait que pratiquement tous les liquides, sauf le mercure, mouillent le verre, ce qui, physiquement, correspond à la persistance sur la paroi du récipient, d'un mince film liquide : ce film liquide s'amincit peu à peu avec le temps, et l'écoulement de la solution qui était maintenue sur la paroi, est appelé drainage. On conçoit aisément que ce phénomène est susceptible d'introduire une variation dans les volumes réellement délivrés.

a) D'après LINDNER et HOLSWANTER (13), ainsi que SCHLOENER, le drainage est le même pour l'eau et les solutions aqueuses même N/10 (N pour CO_3Na_2) ; ceci n'est pas généralisable aux solvants et solutions organiques qui possèdent des tensions superficielles et des viscosités nettement différentes de celles de l'eau : dans ce cas, le phénomène de drainage est à déterminer de façon expérimentale dans chaque cas.

b) Le phénomène de drainage est indépendant de la température, d'après les auteurs cités ci-dessus.

c) Mais ce phénomène dépend étroitement de la vitesse d'écoulement du liquide dans la pipette, et du temps qui sépare la fin de cet écoulement, du moment de la mesure du drainage. Le drainage ne suit pas immédiatement l'écoulement.

Pour une pipette de 10 cm³, et à la température du laboratoire, d'après LINTNER et HALSWANER, le drainage est encore nul après les temps suivants (130).

Temps d'écoulement	temps mesuré après l'écoulement, pendant lequel le drainage est encore nul.
--------------------	---

18"	15"
40"	20"
1'	1'
2'	1'
4'	6'
10'	10'

De plus, un écoulement qui aura duré 10 minutes donne au bout d'une heure un drainage inférieur à celui obtenu pour un écoulement de 18", après un temps d'une minute et demie. D'ailleurs, d'après SCHLOSSER le drainage après un écoulement de 10 minutes peut être pratiquement négligé.

d) Enfin, le drainage varie selon le volume de la pipette utilisée ; il sera d'autant plus précoce que ce volume sera plus petit.

Si on applique ces observations aux mesures volumétriques des dosages argentopotentiométriques, on peut conclure :

1) que la solution servant de prise d'essai, doit être délivrée de la pipette étalon, de manière progressive, sur une période d'une dizaine de minutes, afin que le phénomène de drainage soit négligeable, et pour que la pipette soit utilisée dans les mêmes conditions que pour le dosage proprement dit.

2) que dans le cas de solvants hydro-organiques, la même précaution devra être observée, afin de minimiser un phénomène de drainage dont l'importance est mal connue.

Dans ces conditions, on peut estimer que l'utilisation particulière qui a été faite des pipettes et micropipettes est parfaitement valable, et que les mesures de volumes ainsi faites sont reproductibles ; cependant, les mesures volumétriques seraient bien simplifiées, si l'on pouvait mettre au point des substances chimiquement neutres et hydrofuges, qui permettraient de supprimer les phénomènes de drainage et de mouillage (les silicones par exemple), soit par imprégnation superficielle de la paroi, soit en étant utilisé dans la fabrication même du verre, dans lequel sont constituées, pipettes et micropipettes.

2°) Influence de la température sur les instruments volumétriques et la concentration des solutions.

Une variation de la température modifie le volume des solutions, et dans une mesure moindre (de celui des instruments volumétriques ; si pour des solutions toutes préparées à une température déterminée, on peut estimer que les variations subies se compensent si elles sont toutes utilisées à une autre même température, on donnera un procédé simple pour calculer les concentrations réelles, en fonction des températures de préparation et d'utilisation.

a) Variation des concentrations, par dilatation du verre des instruments de mesure.

Le coefficient moyen d'expansion cubique du verre étant de 0,00025, si le récipient était calibré à 20° C, la correction de volume pour 1.000 cm³ sera à la température t° :

$$c = -1.000 (20-t) 0,00025 \quad \text{avec } c > 0 \text{ quand } t < 20^\circ \text{ C}$$

Comme application de cette formule si t = 19° C

$$c = 0,025 \text{ g}$$

soit une variation de 0,025/1.000; si t = 25° C, on calcule que

$$c = 1,25/10.000$$

donc, les variations de volume, seront négligeables devant les autres erreurs susceptibles de se produire dans les dosages argentopotentiométriques.

b) Variation des concentrations par dilatation des liquides.

Lorsque la température s'élève, un même poids de solution occupera un volume croissant ; nous ne considérerons que le cas de l'eau et les solutions aqueuses diluées.

D'après CHARLOT et BEZIER (131), le volume de p gramme d'eau passant de 4° C à t° C, est égale à :

$$V = p(1 + \alpha)$$

$$\text{A } 3,93^\circ \text{ C, } p = V$$

Le coefficient α à les valeurs suivantes pour différentes températures.

coefficient	température
= 0 pour	t = 3,98°
= 0,0010 "	t = 15°
= 0,0014 "	t = 18°
= 0,0018 "	t = 20°
= 0,0022 "	t = 22°
= 0,0030 "	t = 25°

A partir de ces chiffres, il est possible de calculer les normalités des solutions, en fonction des températures auxquelles ces solutions ont été préparées et utilisées ; on supposera d'abord que les solutions sont préparées à 20° C dans des fioles étalonnées à 20° C ; puis l'on supposera la température de référence différente de 20° C.

- Température de référence : 20° C.

Les instruments de mesure volumétrique, sont généralement étalonnés à 20° C: par conséquent, une fiole de 1.000 cm³ donne réellement ce volume à 20° C et contiendrait, si cela était possible, 1.000 grammes d'eau à la température de 3,98° C ; si l'on considère que l'eau utilisée est en réalité à 20° C, le poids d'eau contenu dans cette fiole à 20° C est donc :

$$\frac{1.000}{1.000 + 0,0018} = 998,2 \text{ g d'eau à } 20^{\circ} \text{ C}$$

On peut appliquer à la quantité d'eau ainsi déterminée, la formule de CHARLCT et BEZIER ; ainsi à une température t° C, le volume occupé sera donc :

$$V = 998,2 (1 + \alpha)$$

Comme application, à la température de 19° C, pour une solution préparée à 20° C, le volume est de :

$$999,8 \text{ à } 19^{\circ} \text{ C}$$

soit une variation de -0,2/1.000 ; et à la température de 25° C, le volume serait 1.001,2 soit une variation de +1,2/1.000.

Les normalités varient en sens inverse ; si l'on suppose que la solution avait la normalité N, à 20° C, à la température t° C, sa normalité sera :

$$N = \frac{N \cdot 1.000}{998,2 (1 + \alpha)} = N \cdot \frac{1.0018}{(1 + \alpha)}$$

Donc

$$N_{t^{\circ}} = N_{20^{\circ}} \frac{1,0018}{1 + \alpha} = N_{20^{\circ}} \cdot 1,0018 (1 - \alpha) = N_{20^{\circ}} (1,0018 - \alpha)$$

$$N_{t^{\circ}} = N_{20^{\circ}} (1,0018 - \alpha)$$

Comme application, nous donnerons les normalités correspondantes aux températures suivantes :

à 19° C	$N = (1,0018 - 0,0016) \# 1,0002.N$
à 15° C	$N = N(1,0018 - 0,0010) \# 1,0008.N$
à 25° C	$N = N(1,0018 - 0,0030) \# 0,9988.N$

Pour des valeurs de α différentes de celles données par CHARLCT et BEZIER, il suffira d'interpoler.

- Température de référence différente de 20° C.

Il suffira de remplacer le coefficient 1,0018 utilisé dans les calculs précédents par le coefficient 1,000+ α correspondant.

Donc, à partir des valeurs données par CHARLCT et BEZIER, il est facile de connaître la normalité des solutions utilisées, en fonction de leur température de préparation et leur température d'utilisation, par application d'une formule des plus simples.

De plus, nous voyons que si la variation de volume peut être négligée, si les températures de préparation et d'utilisation ne diffèrent pas plus de 1 à 2°, il n'en est plus de même, dès que ces variations dépassent 3 à 4° C ; on notera cependant, que si ces solutions à titrer et les solutions titrantes sont préparées à une même température, puis utilisées à une autre même température, les variations de concentration des différentes solutions se compenseront.

3°) Influence des variations de la pression atmosphérique sur les pesées nécessaires à l'exécution des dosages argentopotentiométriques.

La technique argentopotentiométrique permettant de réaliser des dosages très précis, il y a lieu d'évaluer quelle peut être l'influence des variations de la pression atmosphérique sur les pesées.

D'après KOLTHOFF (71) entre 15 et 35° C, la variation moyenne du poids de 1.000 cm³ d'eau est de 1,4 mg par différence barométrique de 1 millimètre de mercure.

Or, tout au moins dans nos régions, et d'après les services météorologiques officiels, les variations maximales de la pression atmosphérique ont pour limite 730 et 780 mm de mercure, ce qui donne pratiquement une variation de 10 à 20 mm de mercure autour de 760 mm/Hg.

On peut donc calculer que pour une fiole étalonnée à 20° C, et 760 mm/Hg, une variation de 20 mm de mercure de la pression atmosphérique représente :

$$1,4,20 = 28 \text{ mg} = 28 \cdot 10^{-3} \text{ g.}$$

soit relativement à la masse d'eau à 20° C contenue dans ce volume (cette masse est de 998,2 g)

$$= \frac{28 \cdot 10^{-3}}{998,2} \approx \frac{3 \cdot 10^{-2}}{10^3} = 3 \cdot 10^{-5} = \frac{3}{100.000}$$

Par conséquent, l'influence de la pression atmosphérique sur les titrages argentopotentiométriques est totalement négligeable, et aucune source d'erreurs ne pourra être attribuée à ce phénomène.

4°) Influence des variations du degré hygroscopique de l'air sur les pesées nécessaires à la réalisation des dosages argentopotentiométriques.

D'après KCLTHOFF (379) les variations habituelles du degré hygroscopique de l'air peuvent être négligées et nous adopterons son point de vue.

5°) APPLICATION DU CALCUL STATISTIQUE AUX DOSAGES ARGENTOPOTENTIOMETRIQUES.

Dans les conditions habituelles des dosages argentopotentiométriques, la méthode est suffisamment sensible et précise pour qu'il soit inutile de rechercher encore une amélioration de la précision des dosages, par leur multiplication ; de plus, les techniques classiques des dosages argentopotentiométriques sont des méthodes longues, demandant généralement une à plusieurs heures pour être réalisées.

Certes il sera toujours recommandé d'effectuer le dosage en double, si la valeur approximative du résultat n'est pas connue, afin de pouvoir se rendre compte si une erreur accidentelle importante ne s'est pas produite : erreur de lecture, perte de substance à une pesée, à une pipette, contamination accidentelle de la solution en titrage...

Mais lorsque l'on réalise des dosages dans des conditions limites de concentration, la courbe de titrage peut devenir si réduite que quelques points seulement de cette courbe peuvent être utilisés de part et d'autre du point équivalent, alors que

le solvant sera déjà de composition hydro-organique et la méthode utilisée une microméthode dont la précision dans les volumes délivrés peut être médiocre.

Ces conditions peuvent être celles de dosages d'halogénures dans des milieux de prix élevés, ou encore d'origine biologique et procurables qu'en très faible quantité ; on est alors amené à opérer le dosage de ces substances dans des conditions limites de possibilité : peut-on également, en multipliant un dosage déterminé, augmenter de façon suffisante sa précision pour justifier l'allongement du temps nécessité par l'exécution d'un même dosage en plusieurs fois ? Tel est le but de cette application aux dosages potentiométriques du calcul statistique.

La vraie valeur de X que l'on peut mesurer, reste toujours inconnue ; comme nous ne considérons que des causes d'erreurs qui sont supposées libres de jouer indépendamment les unes des autres, la meilleure estimation que nous puissions faire de X est obtenue en effectuant la moyenne arithmétique des différentes mesures obtenues pour un même dosage :

$$X^- = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + x_4 + x_5 \dots x_n}{n} = \sum \frac{x}{n}$$

Chacune de ces mesures est séparée de la valeur moyenne X, par un écart ξ . Si l'on se contente d'une probabilité de 95,5 %, la vraie valeur de X sera comprise dans les limites suivantes :

$$X - t \sqrt{\xi^2} \leq X \leq X + t \sqrt{\xi^2}$$

dans laquelle $\sqrt{\xi^2}$ représente l'écart type, et t un coefficient décroissant avec le nombre de mesures effectuées.

La meilleure estimation possible de $\sqrt{\xi^2}$ est donnée par la formule :

$$\sqrt{\xi^2} = \frac{\xi_1^2 + \xi_2^2 + \xi_3^2 \dots \xi_n^2}{n-1} = \sqrt{\frac{\sum \xi^2}{n}}$$

Quant au coefficient t, rappelons ses différentes valeurs en fonction du nombre des mesures n effectuées.

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	20	∞
t=95 % =	12,7	4,3	3,2	2,8	2,6	2,4	2,4	2,3	2,2	2,1	2,1	2

De ce tableau, nous voyons que t diminue très rapidement comme s'élève le nombre de mesures, puis tend, peu à peu, vers une valeur limite, égale à 2 ; t diminue 4 fois lorsque n passe de 1 à 3, puis sa décroissance est très faible ; on en déduit, certainement avec une certaine approximation, qu'en effec-

tuant un dosage en triple ou en quadruple, les limites de l'erreur seront diminuées d'environ 4 fois ; si l'on suppose que l'on a pu effectuer un dosage dans des conditions limites avec une précision de 1 % on peut espérer en le répétant 3 ou 4 fois, obtenir une valeur moyenne exacte à 0,25 % près.

DCNC, on n'oubliera pas que le calcul ainsi fait, porte seulement sur les erreurs accidentelles, et non pas sur les erreurs systématiques ; ce calcul montre qu'en répétant le dosage 3 ou 4 fois, il est possible d'obtenir une valeur moyenne 4 fois plus précise, ou encore, si l'on se contente, pour la moyenne de ces multiples dosages, de la précision de 1 % par exemple, de réaliser des détermination argentopotentiométriques à des concentrations ou des volumes limites encore plus faibles.

Note.

1°) Le calcul statistique permet de comparer entre elles des séries de dosages de quantités différentes et d'en déduire la précision de la méthode utilisée.

2°) MAURICE et WIGGERS (293) avec trois échantillons seulement donne le moyen de comparer entre elles, l'exactitude de deux procédés analytiques différents.

NOTE.

On rappellera seulement qu'il est possible de comparer les dosages effectués dans les conditions voisines, en utilisant les méthodes statistiques afin de pouvoir en déduire la précision de la méthode utilisée ; ce procédé sera intéressant en argentopotentiométrie, puisqu'il sera souvent difficile d'obtenir, pour des questions de temps, une multiplication importante d'un même dosage.

CONCLUSION SUR LES COMPLEMENTS TECHNIQUES ET PRATIQUES AUX DOSAGES
ARGENTOPOTENTIOMETRIQUES.

1°) L'eau bidistillée sera préparée au laboratoire, au fur et à mesure des besoins ; les solvants organiques seront de pureté analytique.

2°) Les réactifs de la précipitation devront être d'une très grande pureté ; avant utilisation, on les pulvérisera au mortier, on les séchera à l'étuve entre 100° et 200° pour les halogénures alcalins, puis par séjour prolongé en couche mince en atmosphère déshydratante (halogénures alcalins, et nitrate d'argent).

3°) La préparation des solutions doit être très minutieuse ; leur conservation, et surtout leur utilisation, nécessiteront de grandes précautions : on les conservera à l'abri de la lumière, en équilibre thermique permanent, pour qu'elles puissent être à tout moment utilisées ; des flacons intermédiaires seront utilisés pour les pipetages.

Les solutions de dilution élevée seront préparées de façon extemporanée.

4°) Comme les dosages étaient effectués sur des volumes de l'ordre de 10 cm³ au moins, les solutions titrantes ont été délivrées à l'aide de pipettes ou de micropipettes par aspiration puis refoulement progressif, par manipulation d'une seringue ; les solutions peuvent être ainsi distribuées dans leur solution en titrage, comme on le ferait à partir de burettes ; la bonne précision des dosages qui ont été effectués de cette manière, prouve la valeur d'une telle méthode volumétrique.

On veillera particulièrement au bon "dégraissage" des pipettes : la potasse alcoolique, à raison de quelques minutes une fois par jour, s'est révélée le meilleur procédé.

Le drainage peut être estimé identique pour les différentes solutions aqueuses qui seront utilisées ; il est indépendant de la température ; comme on a adopté une distribution progressive à partir des pipettes, la vitesse d'écoulement du liquide contenu dans ces pipettes sera toujours choisie suffisamment longue pour que le phénomène de drainage soit négligeable ; on a supposé que ces observations, valables pour les solutions aqueuses sont généralisables aux solutions en solvants hydro-organiques.

Etant donné la précision des dosages argentopotentiométriques, la dilatation du verre, en fonction de la température, n'introduit pas de différences significatives dans ces

dosages ; par contre, on tiendra compte de la dilatation des liquides en fonction de la température ; en se basant sur les données numériques de CHARLOT et BEZIER, il a pu être établi une formule très simple qui permet de calculer la normalité des solutions en fonction de leur température de fabrication et d'utilisation.

Les variations de pression atmosphérique ou de degré hygroscopique de l'air ne peuvent être suffisantes pour influencer de façon significative les mesures volumétriques appliquées à ces dosages argentopotentiométriques.

5°) Il est recommandable d'effectuer les dosages en double lorsque le résultat final n'est pas approximativement connu ; par application des données du calcul statistique, et compte tenu de la durée des dosages argentopotentiométriques, on peut, en effectuant le dosage en triple ou en quadruple, diminuer les limites de l'erreur commise d'environ quatre fois, ou encore, avec une même précision, réaliser les dosages sur des solutions encore plus diluées, ou sur des volumes encore plus faibles.

FINALEMENT, la technique argentopotentiométrique n'entraîne pas de complications particulières au point de vue volumétrique, si ce n'est une recherche de la plus grande précision et de la meilleure reproductibilité possible, afin de pouvoir obtenir, de cette technique, les meilleurs résultats quantitatifs, et les renseignements qualitatifs les plus détaillés.

XII°) C O N C L U S I O N G E N E R A L E
=====

Les potentiels électriques d'une électrode d'argent étant reliés mathématiquement aux concentrations en ions argent de la solution dans laquelle elle est immergée, on peut doser et identifier les halogénures par argentopotentiométrie.

Les conclusions des différents chapitres formant cette thèse, chacun d'eux étant consacré à l'un des aspects de la méthode argentopotentiométrique, seront résumés afin d'en rapprocher les différents éléments ; des règles pourront alors être données dans le but de permettre de réaliser des dosages corrects et d'en obtenir un maximum de sensibilité et de précision ; on dégagera finalement, de ces conclusions, des données sur l'aptitude du précipité à permettre la réalisation de bons dosages et sur de nouvelles techniques titrimétriques.

La THERMODYNAMIQUE permet d'établir l'équation fondamentale des dosages argentopotentiométriques $E = E_0 + RT/nF \cdot \log |Ag^+|$, qui relie le potentiel électrique d'une électrode métallique à la concentration en ions métalliques correspondants, de la solution dans laquelle est immergée. Cette équation n'est valable que si les conditions du dosage étudié, maintiennent constante la température et le volume de la solution ; la composition chimique ne doit pas subir quantitativement de variations. Les variations de la pression atmosphérique n'ont pas d'influence sur les dosages.

Les mesures de potentiel ne sont significatives que si les conditions de réversibilité thermodynamique sont respectées : les potentiomètres utilisés devront être à résistance intérieure très élevée.

L'équation fondamentale $E = E_0 + RT/nF \cdot \log |Ag^+|$, montre que la quantité $(E - E_0)$ varie de la même valeur RT/nF , toutes les fois que la concentration Ag^+ , varie d'une puissance de 10 ; la sensibilité sera donc la plus grande aux plus fortes dilutions ; cependant, pour les dosages basés sur la détermination du potentiel au point équivalent, les concentrations en ions Ag^+ seront du même ordre, pour un même halogénure, quelles que soient l'importance des concentrations initiales, et les sensibilités ne dépendront que de l'halogénure titré.

La sensibilité de l'électrode aux variations des concentrations en ions Ag^+ augmente de 50 % entre 0 et 100° ; par contre, la solubilité des sels d'argent diminuant considérablement avec la température, la sensibilité des dosages argentopotentiométriques est 17 fois plus grande pour Cl^- , et 50 fois pour Br^- et I^- , entre les températures 55 et 0° C. Il est donc recommandé de réaliser les dosages des ions Cl^- , Br^- ou I^- , par l'ion Ag^+ , à la température stabilisée de 0°, par bain de la cuve de titrage dans de la glace fondante.

Au point équivalent des dosages argentométriques de Br^- , Cl^- , I^- , les concentrations correspondantes de l'ion Ag^+ diminuant considérablement, la sensibilité des dosages sera maximum pour les iodures, et plus grande pour les bromures.

On peut comparer, au point de vue titrimétrique, des potentiels ou des différences de potentiels d'électrode, mesurés à des températures différentes en application de la théorie thermodynamique. On peut faire également correspondre à chaque potentiel au point équivalent, la valeur correspondante du produit de solubilité : c'est ainsi, qu'à la température de 20° C, pour $E_{eq} + 400$ mv, $P_{XAg} = 1,95 \cdot 10^{-6}$, et que pour -400 mv, $P_{XAg} = 1,31 \cdot 10^{-33}$; inversement, connaissant les valeurs des produits de solubilité aux différentes températures, des trois

halogénures d'argent, on calculera les potentiels équivalents ; c'est ainsi qu'en se basant sur des valeurs données dans la littérature scientifique, on peut déterminer qu'entre les températures de 0 et 100°, le potentiel équivalent varie de +271 mv à +219,6 mv pour ClAg, de +170,7 à +115,7 mv pour BrAg, et de +103,3 mv à +28,4 mv pour IAg (relativement à la demi-pile au calomel).

En se basant sur les coefficients d'activité ioniques de KIELLAND, on peut calculer qu'une force ionique de 0,001, abaisse les potentiels mesurés de -0,3 mv, mais de 1,0 mv pour une force ionique de 0,01 et de -2,9 mv pour 0,1. Par extrapolation, pour une force ionique de 1,0, l'abaissement approximatif serait de -5,9 mv. Si la force ionique est maintenue constante, toute la courbe de précipitation sera décalée le long de l'axe des potentiels d'une même valeur constante $\Delta_1 E$.

Si ΔE est connu, l'équation $E = E_0 + RT/nF \cdot \log |Ag^+|$, permettra de calculer les concentrations $|Ag^+|$ correspondant à E.

Les coefficients d'activité sont peu sensibles aux variations de la pression atmosphérique ; les variations avec la température sont complexes et l'on ne peut donner de règles générales.

Les meilleures jonctions ioniques dans le cadre des dosages argentopotentiométriques sont du type homo-ionique car les potentiels de jonction qu'elles introduisent sont indépendants du mode de jonction ; puis les jonctions hétéro-ioniques à concentration identique, avec mode de jonction par diffusion libre, qui donnent un potentiel de jonction stable. On suppose cependant que ces jonctions sont géométriquement symétriques, condition qui conduisant à des sections relativement trop importantes pour la jonction, ne peut être conseillée en titrimétrie.

Pratiquement, on utilise le pont classique au $NC_3 NH_4$ ou $NC_3 K$, en solution concentrée gélifiée par de l'agar-agar ; LINGANE a montré que pour une telle jonction par pont contenant un anion et un cation de même mobilité (KCl), la valeur du potentiel de jonction de $HCl(0,1 N) / KCl(0,1N)$ passe de 56,2 mv (MILAZZO) à 26,8 mv pour un pont KCl 0,1 N, à 8,4 mv pour KCl 1,0 N et 1 mv pour KCl saturé.

Comme pour les coefficients d'activité, un potentiel de jonction stable décalera tous les potentiels mesurés d'une même valeur $\Delta_2 E$: les courbes de précipitation ne seront donc pas modifiées dans ces conditions ; $\Delta_2 E$ devra être connu globalement avec $\Delta_1 E$ des coefficients d'activité, si l'on veut déterminer les valeurs de $|Ag^+|$.

Pour différencier facilement les actions de la force ionique et du potentiel de jonction sur les potentiels mesurés,

on se rappellera que sous de faibles forces ioniques, la perturbation proviendra du potentiel de jonction, et qu'inversement, si le point de jonction est à concentration élevée en NO_3K , ou NO_3NH_4 , surtout si cet ion est encore présent à la même concentration dans la solution, le décalage des potentiels pourra être rapporté à l'influence de la force ionique.

L'établissement des COURBES DE PRECIPITATION THEORIQUES se fait à l'aide des équations de précipitation théorique ; chaque partie de la courbe de précipitation est caractérisée par l'équation correspondante. L'ensemble de la courbe de précipitation n'est qu'un segment plus ou moins important d'une même courbe mathématiquement infinie de part et d'autre du point équivalent, pour une même valeur du produit de solubilité.

Mais les titrages réels introduisent nécessairement l'effet de dilution par adjonction du solvant de la solution titrante : la forme des courbes de précipitation s'en trouve modifiée : certaines techniques n'y sont pas sensibles (P.E.R.), peu sensibles (D.E.P.) ; par contre, il a été calculé que dans la zone de la courbe de précipitation utilisée par le dosage, la variation de volume devait être inférieure à 3 % pour MED et à 10 % pour med. Le déplacement apparent du point équivalent peut être calculé en appliquant la formule de ZINTL et BETZ. La nécessité de minimiser l'effet de dilution conduira à choisir des solutions titrantes aussi concentrées que le permettra le calcul d'erreur portant plus particulièrement sur les instruments de mesure volumétrique.

LANGÉ et SCHWARTZ ont relié, pour un même incrément d'ion titrant, la variation de potentiel au point équivalent à la solubilité et au volume de la solution en titrage : on opérera donc sur des volumes aussi petits que le permettra la nécessité de maintenir au minimum l'effet de dilution par addition de la solution titrante.

Si l'on dose ensemble deux halogénures, les équations de précipitation théorique, conduisent à donner à l'halogénure dont le sel d'argent est le plus soluble, des concentrations initiales maxima pour que sa précipitation ne commence théoriquement tout au moins, qu'après la zone du point équivalent du plus insoluble (dans l'hypothèse d'un dosage P.E.R., MD, md, MED, med) ; également, conditions de concentrations minima pour que le sel XAg considéré puisse précipiter ; ces limites de concentrations sont de l'ordre de 1.10^{-4} , pour Cl^- dans un dosage ($\text{Cl}^- + \text{Br}^-$), et 1.10^{-4} à 1.10^{-3} pour un dosage ($\text{Cl}^- + \text{I}^-$) ; pour Br^- , la concentration sera comprise entre 1.10^{-7} et $0,5.10^{-5}$, pour un dosage ($\text{Br}^- + \text{I}^-$). Cependant, STOKES et WOLF ont montré que dans un dosage ($\text{I}^- + \text{Cl}^-$), de fortes concentrations de Cl^- amenaient la formation de complexes solubles chloroargentiques, laissant d'abord doser I^- sans interférence de Cl^- .

Les produits de solubilité, dont il faut connaître la valeur pour tracer les courbes théoriques correspondant aux courbes expérimentales, peuvent être calculés en utilisant soit la formule de HAHN et KLOCKMANN basée sur la valeur de la dérivée au point équivalent, ou bien l'une des sept formules déduites des équations de précipitation. La connaissance de ces produits de solubilité est en elle-même très intéressante pour préciser les processus d'évolution des précipités.

La mise en oeuvre de la TECHNIQUE POTENTIOMETRIQUE, nécessite une électrode de mesure, un pont de jonction ionique, un potentiomètre avec sa demi-pile de référence, un appareillage de titrimétrie volumétrique.

1°) L'électrode est le lieu de la réaction réversible $\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$; il est d'usage d'utiliser une électrode en argent ; dans le cas de l'utilisation d'une électrode d'un autre métal, Ag provient alors d'une réaction d'adsorption d'ions Ag^+ ; mais cette électrode n'est utilisable qu'à partir de concentrations plus élevées (nécessité d'obtenir la saturation de l'adsorption) ; c'est ainsi qu'avec le platine, la dilution minima est 10^{-5} au lieu de 10^{-6} pour l'argent.

Les électrodes Ag/AgX ne sont pas sensiblement supérieures à l'électrode d'argent pur (KOLTHOFF et LINGANE) et posent des problèmes de préparation (électrolyse, mécanique), de conservation, de reproductibilité (MIRNIK et DESPOTOVIC). MIRNIK et TEZAK, ont mis au point une technique de paraffinage qui pourrait être d'intérêt général, et qui accroîtrait très nettement la reproductibilité et la stabilité des potentiels des électrodes Ag/AgX.

Les électrodes d'argent amalgamé seraient d'équilibre rapide et donneraient des potentiels plus stables ; mais les potentiels ainsi mesurés donnent des valeurs plus élevées que lors de l'utilisation d'une électrode d'argent.

Les électrodes d'argent pur, se préparent par montage chimique, ou par déposition chimique ou électrolytique (en présence d'un élément complexant) ; l'électrode d'argent n'est pas sensible au contact avec la paroi de verre du récipient de titrage.

Dans un même lot d'électrodes d'argent, certaines peuvent donner des potentiels différents, phénomène en relation avec un état superficiel particulier de ces électrodes (BREHMER). Lors de l'immersion de l'électrode d'argent dans une solution Cl^- , il se forme en surface une couche adsorbée XAg, qui la ternit ; cette adsorption diminuerait avec le pH de la solution. Cette adsorption conduit à recommander l'usage d'électrodes de petite surface.

En fin de titrage, l'électrode sera retirée de la solution, car la désorption est d'autant plus difficile que l'adsorption a été plus prolongée.

La rénovation de la surface de l'électrode ne peut se faire par simple désorption dans de l'eau pure ; elle nécessite un traitement mécanique très modéré, que l'on fera suivre d'une immersion prolongée dans de l'eau, pour que sa surface retrouve un état d'équilibre reproductible. Les traitements électrolytiques ou chimiques sont très efficaces, mais l'adsorption ultérieure superficielle est plus importante. Ces traitements ont pour but d'éliminer la couche de précipité adsorbé et la couche d'oxyde d'argent ; ce dernier phénomène conduit à envisager la réalisation de dosages en l'absence d'oxygène ou tout au moins en milieu suffisamment réducteur.

Les indications potentiométriques données par différentes électrodes d'argent sont plus proches en milieu Cl^- qu'en solution NO_3Ag (BREHLIER).

Certaines électrodes, de par leur mode de fabrication auraient tendance à précipiter Ag des solutions NO_3Ag (BREHLIER).

Les potentiels mesurés avec une électrode d'argent sont plus élevés en atmosphère CO_2 et plus bas en atmosphère O_2 , qu'avec N_2 .

L'électrode neuve, en début d'immersion dans une solution Ag^+ , montrerait une oscillation des potentiels mesurés (remaniement de la structure physique superficielle) se superposant à une élévation progressive de la force électromotrice mesurée ; l'ensemble des deux phénomènes tendant vers la stabilisation (BAPTISTA).

L'électrode d'argent est relativement protégée de l'adsorption des autres cations, tant que l'ion Ag^+ est présent dans la solution (BAPTISTA). Elle n'est pas attaquée par les solutions d'acidité courante, sauf par NO_3H , pour des $\text{pH} < 1$. La dissolution de l'électrode en atmosphère O_2 ou CO_2 atmosphérique est négligeable.

L'existence de la double couche ionique autour de l'électrode semble expliquer une action plus importante de l'agitation sur la valeur des potentiels mesurés, pour les solutions en excès X^- qu'en excès Ag^+ ; cette action tend régulièrement à s'annuler à l'approche du point équivalent, d'où le principe des dosages par E.S.P.

L'électrode d'argent, qui est du type électrode rapide, donne des potentiels qui suivent très rapidement les variations des concentrations des ions Ag^+ de la solution.

L'eau possédant un système oxydo-réducteur particulier pour les basses valeurs du pH, et un autre pour les pH élevés, on calcule que le pH doit être supérieur à 2 pour le titrage des solutions I^- de concentration initiale N, à 3 pour N/10, à 4 pour N/100 ; pour les autres halogénures il ne peut y avoir de perturbations dues au premier système oxydo-réducteur. Du côté des potentiels élevés (fortes concentrations en ions Ag^+) le pH devra être inférieur à 10.

Si les électrodes d'argent ne sont plus utilisables, pour des concentrations inférieures à 10^{-6} (10^{-7} pour TAMELEK et RYLAND) on notera qu'en présence d'un précipité I_{Ag} , on obtient des valeurs significatives et reproductibles, même à des valeurs inférieures à 10^{-14} , et pour toutes les valeurs supérieures : utilisation pratique de ce phénomène dans les dosages D.S.P.

Les électrodes sont peu sensibles aux substances tensioactives anioniques, mais elles le sont aux cationiques.

Le pH ne devra pas varier sensiblement en cours de titrage : SHINER et MCCRIS opèrent en milieu tampon acétate.

La lumière, tout au moins aux intensités utilisées pour l'éclairement des montages titrimétriques, n'influence pas directement les potentiels d'électrode.

2°) Le pont de jonction sera une solution concentrée en $NO_3 NH_4$ ou $NO_3 K$, gélifiée par de l'agar-agar, à extrémité capillaire du côté de la demi-pile de mesure ; l'amiante donnerait de meilleurs résultats que l'agar-agar (O'DONNEL et STEWART).

Les potentiels de jonction se stabilisent en 15 à 30 minutes, et cela d'autant plus rapidement que la section de la jonction ionique est plus réduite ; le dosage ne sera donc commencé qu'après un certain laps de temps, et la section du pont de jonction, tout au moins au contact de la solution, sera capillaire. Les ponts de jonction ne devront pas être immergés dans le précipité (JENNY, NULSEN, COLMAN et WILLIAMS).

3°) Le potentiomètre doit être à résistance intérieure infinie et avoir une sensibilité d'au moins 1/10 de millivolt ; on donnera la préférence aux appareils fonctionnant sur piles ou accumulateurs ; les appareils automatiques fonctionnant sous agitation continue ne semblent pas être utilisables dans tous les dosages. Les fils de connections seront blindés ainsi que l'enveloppe du potentiomètre, le tout étant mis à la terre.

4°) Le montage titrimétrique. On peut se contenter d'un montage très simple ; l'agitateur devra brasser énergiquement la solution, en mélangeant très rapidement les couches supérieures et profondes. Les dosages seront réalisés dans une pièce dont la température sera assez stable, à défaut d'une pièce "climatisée".

La TECHNIQUE POTENTIOMETRIQUE permet d'utiliser différentes méthodes de dosages que l'on peut répartir selon les groupes suivants :

1°) Méthodes déterminant le point équivalent à partir du potentiel équivalent.

a) Technique au potentiel équivalent repéré, P.E.R.

Cette méthode est précise, rapide, se prêtant bien aux dosages en série, de réalisation simple et insensible au phénomène de dilution (d'où son intérêt dans les micro-dosages) ; elle ne demande une précipitation satisfaisante, et des potentiels stables, que dans la zone du point équivalent ; mais la rapidité de la mesure risque de conduire l'analyste à mener trop rapidement la précipitation, facteur certainement d'une instabilité des potentiels ; de plus, les conditions des dosages seront nécessairement étroitement standardisées : température, force ionique, potentiel de jonction, précipité de produit de solubilité identique pour un même halogénure et de mise en équilibre rapide.

b) Technique au maximum de la dérivée (MD) ou du minimum de la dérivée (md).

Cette méthode est assez rapide, suffisamment précise ; elle est simple et ne met en jeu ni calcul ni tracé graphique. Les conditions de dosages (température, force ionique, potentiel de jonction, électrode) n'ont pas à être standardisées ; mais le précipité doit être d'évolution rapide et P_{XAg} stable.

c) Technique au maximum extrapolé de la dérivée, (MED).

Les conditions de dosages sont les mêmes que pour les techniques MD et md, et les résultats nettement plus précis ; mais l'extrapolation n'est en fait qu'un tracé de tangentes en deux points d'inflexion ; l'effet de dilution doit être modéré.

Cette méthode de dosage est la plus classique.

d) Technique au minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée (med) (CUNNAR GRAN).

Assez voisine de MED, cette méthode peut cependant utiliser dans la détermination du point équivalent, aussi bien les points de la zone du point équivalent, que ceux de l'ensemble de la courbe, ou même que les points éloignés du point équivalent (dans le cas d'instabilité des potentiels dans la zone du point équivalent) ; les zones de potentiels stables, devront être d'autant plus étendues que les points utilisés pour l'application de la méthode seront plus éloignés du point équivalent ; le tracé du point med se fait par extrapolation vraie ;

en utilisant l'ensemble de la courbe de précipitation, la méthode med permet le contrôle de la technique de dosage (pertes accidentelles de réactif, rapport exact entre les concentrations des diverses solutions titrantes successives, non progressivité dans l'évolution du précipité, brassage irrégulier...).

La méthode est plus sensible au phénomène de dilution que MED. Les discordances des résultats MED et med (résultats légèrement par excès pour l'une des méthodes par défaut pour l'autre, révéleront soit une précipitation irrégulière, soit un phénomène de dilution trop important).

Personnellement, je pense que med doit être utilisé de préférence à MED, mais l'utilisation des deux méthodes permet donc des comparaisons intéressantes.

Les plus petites doses titrables sont par cm³, 5 μ pour Cl⁻, 10 μ pour Br⁻ et 0,01 μ pour I⁻.

e) La technique de détermination graphique de MD.

TUBBS utilise des abaques en plastique comportant des cercles concentriques tracés autour du même point ; cette méthode, qui ne demande pas un relevé des potentiels, doit être d'utilisation commode dans l'exploitation des courbes obtenues par procédé d'enregistrement automatique.

f) Technique d'interpolation purement mathématique.

Ces méthodes déterminent med sans tracé de graphique ; elles semblent moins riches en possibilités que les méthodes graphiques précédentes.

2°) Méthodes déterminant le début de précipitation par extrapolation, D.E.P.

Cette méthode rapide, très sensible, utilisable à de grandes dilutions, non utilisables par d'autres méthodes, peu sensible au phénomène de dilution, indépendante des perturbations pouvant exister au point équivalent, réalisable alors que la masse du précipité est encore minime, demande cependant un début de précipitation rapidement superposable à une courbe théorique, et un P_{XAg} constant et reproductible. Les quantités minima dosables sont par cm³, 0,5 μ pour Cl⁻, 0,3.10⁻² μ pour Br⁻ et 1,5.10⁻² μ pour I⁻.

On notera la plus grande précision de la méthode, aux faibles dilutions, relativement à MED ou med.

3°) Méthodes dosant sur pente potentiométrique, D.S.P.

Cette méthode permet d'utiliser l'électrode d'argent, à des concentrations inférieures à 10^{-7} . Rapide, se prêtant bien aux dosages en séries de prises d'essais minimales, elle demande la réalisation préalable au dosage d'un précipité de mise en équilibre rapide, et donnant lieu à des mesures de potentiels stables dans la zone du point équivalent de ce précipité. Les quantités minimales dosables sont très minimales ; par cm^3 , $18 \cdot 10^{-4} \mu$ pour Cl^- , $11 \cdot 10^{-2} \mu$ pour Br^- et $3 \cdot 10^{-4} \mu$ pour I^- . La méthode est graphique ou mathématique.

4°) Méthodes dosant par pAg, pX⁻ ou dpAg.

La technique par dpAg semble être la plus intéressante, en mesurant l'abaissement de potentiel d'une électrode d'argent plongeant dans une solution NO_3Ag de concentration et volume déterminés, à laquelle on ajoute la prise d'essai X^- à titrer. Cette technique est simple, rapide, précise, utilisable en dosages en séries ; elle demande la formation d'un précipité de mise en équilibre, et de même pXAg , et des conditions de dosage, température, force ionique, potentiels de jonctions, stables.

5°) Méthodes mesurant l'influence de l'agitation, sur les valeurs du potentiel ou E.S.P. (étude évolution spontanée des potentiels).

Au point équivalent, l'agitation ne modifiant pas l'évolution du potentiel (tout au moins pour certains précipités), cette méthode étudie la diminution des gradients E.S.P. à l'approche du point équivalent. La précision de cette méthode est suffisante pour être d'un usage intéressant dans le cas de précipités conduisant à des relevés de potentiels par trop instables.

6°) Méthodes de substitution par un halogénure à XAg plus insoluble.

La méthode peut être directe, Cl^- ou Br^- étant remplacé par I^- (HEHICHIRO HOZUMI), puis le dosage proprement dit étant continué selon l'une des méthodes précédentes.

Elle peut être indirecte (LINGANE) le dosage de l'excès Ag^+ étant effectué par retour à l'aide de I^- .

La PRECIPITATION se réalise progressivement : après un stade préliminaire précédant la saturation de la solution, le précipité apparaît sous forme colloïdale avant de flocculer puis de cristalliser.

1°) Tant que la quantité ajoutée du réactif précipitant est insuffisante, pour que les molécules XAg non dissociées atteignent la saturation dans le volume de la solution mère, les potentiels mesurés ne dépendent pratiquement que des quantités d'ions Ag^+ ajoutées, la constante de dissociation, des molécules dissociées $|XAg|$ étant très élevée.

Dans le cas du dosage X^- par Ag^+ , les potentiels mesurés ne sont fonction que des quantités Ag^+ initialement présents.

2°) Dès qu'il y a sursaturation, la précipitation apparaît sous forme de germes de cristallisation ou cristalloïdes ; si la sursaturation ne dépasse pas 10 fois la valeur du produit de solubilité (zone de pouvoir de cristallisation élevé), les germes seront plus nombreux et moins gros que dans le cas contraire ; ces germes seront d'autant plus homogènes que la température sera plus basse ; ces conditions de concentration et de température sont celles des précipités initialement bien dispersés.

Des cristaux élémentaires se développent comme se poursuit l'addition de réactif précipitant, mais de plus, les plus gros germes s'accroissent aux dépens des plus petits ; ces particules de précipité, du fait de l'adsorption d'un excès d'ions positifs ou négatifs (étant rapidement porteurs de charges électriques de même signe), deviennent des micelles, qui ne peuvent entrer en contact du fait de l'existence de ces forces de répulsion électrostatique ; ces micelles caractérisent l'état colloïdal du précipité.

Ces micelles maintiennent autour d'elles, en couche diffuse, une concentration plus importante d'ions de charge contraire à la charge des micelles, l'ensemble, micelle et couche diffuse, étant électriquement neutre.

Peuvent également s'adsorber sur les micelles, tous les ions de la solution, dont les ions H^+ et OH^- , des molécules neutres ou complexes, et même des micelles.

Les quantités d'ions adsorbés augmentent avec leur concentration, leur masse atomique, leur valence, l'insolubilité des combinaisons formées avec le précipité (cas des ions halogénures sur un précipité XAg), la surface du précipité et le carré de la température.

Comme l'adsorption est compétitive aux bas pH, les ions H^+ s'opposent à l'adsorption d'un excès d'ions Ag^+ sur les

précipités XAg ou sur les protéines éventuellement présentes. L'anion d'électroneutralité sera choisi de valence élevée pour mieux équilibrer l'adsorption des ions X^- , par exemple SO_4^{--} ou PO_4^{--} . L'anion NO_3^- , trop adsorbable relativement à l'ion Cl^- , est à éviter comme adjuvant des précipitations XAg.

Les ions X^- étant plus adsorbables que l'ion Ag^+ , le point isoélectrique des précipités XAg se trouvera en excès d'ions Ag^+ , et ne coïncidera pas avec le point équivalent, surtout dans le cas de IAg.

La stabilité des micelles dépend de la nature de la charge des ions adsorbés, de leur dilution ; elle dépend également de la dispersion de la couche ionique diffuse qui est sous l'influence de la constante diélectrique du solvant, et des conditions initiales de la précipitation (vitesses d'addition du réactif précipitant et d'agitation, rapport pH/pAg...).

Les polyélectrolytes colloïdaux (agar-agar, gomme arabique) n'ont pas d'action stabilisatrice, en dessous de la température normale du laboratoire, et leur concentration doit être assez élevée. Les agents tensioactifs anioniques ou cationiques ne sont stabilisants qu'à certaines zones de concentration.

3°) La coagulation puis la floculation des micelles, peuvent être naturelles ou provoquées, et se produisent lorsque diminuent les facteurs qui assuraient leur stabilité : ainsi s'explique l'effet de l'adsorption d'ions de charge contraire à celle des micelles et de valence élevée, ou l'action des ions monovalents modifiant la constante diélectrique du solvant. L'ion SO_4^{--} est fortement coagulant.

Un même ion selon sa concentration a une action stabilisatrice ou coagulante ; une action antagoniste se manifeste entre les ions de même signe mais de valence différente.

Les vitesses initiales de coagulation varient considérablement pour de faibles variations de concentration de l'électrolyte coagulant : elles dépendent aussi de la solubilité du précipité et de la température, de son homogénéité, de l'éloignement du point isoélectrique. L'étape finale de la coagulation suivrait toujours un même processus indépendant des conditions initiales.

Des micelles XAg de charge positive, peuvent spontanément, en vieillissant, devenir négatifs et retrouver la stabilité.

Par floculation, les micelles coprécipitent les ions coagulants, et une partie des ions de la couche diffuse, en quantité d'autant plus grande que la précipitation et la floculation auront été menées plus rapidement. La coprécipitation

n'intéresse pas les ions de même charge que les micelles, anions ou cations, sauf Ag^+ ; il est donc préférable de voir les floculations se produire en excès X^- . Les quantités d'ions coprécipitées sont indépendantes des concentrations des ions en solution ; elles diminuent comme augmentent la température et la durée du vieillissement.

La coprécipitation n'influence les dosages ($\text{X}^- - \text{Ag}^+$) que si elle concerne les ions X^- et Ag^+ .

4°) La recristallisation compensée par la redissolution du précipité, voit le précipité perfectionner sa structure cristalline, et les particules les plus grosses s'accroître au détriment des plus petites.

Cette action est favorisée par la dispersion du précipité, l'élévation de la température (qui augmente la solubilité du précipité), la concentration de la solution mère ; mais la recristallisation évolue toujours lentement (24 heures pour BrAg).

Les précipités peuvent évoluer même à sec et à la température ordinaire.

L'adsorption ultérieure et secondaire d'un deuxième précipité est diminuée par une vitesse d'agitation élevée et un mélange progressif des réactifs précipitants.

5°) Les halogénures d'argent forment entre eux des cristaux mixtes, par suite de l'affinité des structures cristallines des différents halogénures d'argent. Cette parenté est la plus grande entre Br^- et Cl^- ; cependant, même des traces d'un halogénure suffisent pour modifier la cristallisation d'un autre halogénure d'argent.

Si le précipité est colloïdal, sa composition est homogène et est en équilibre à tout instant avec la solution mère surnageante ; si par contre il y a floculation, chaque grain de précipité est formé de couches concentriques dont les proportions relatives des différents halogènes varient progressivement vers l'extérieur, en faveur de celui dont l'halogénure d'argent est le plus soluble : la distribution des différents halogènes est alors hétérogène. La distribution homogène est à rechercher toutes les fois que les concentrations de l'halogène à XAg le plus soluble est dans les limites de concentrations qui ont été théoriquement calculées ; par contre, aux concentrations élevées, les quantités coprécipitées de X^- le plus soluble, seront plus basses, pour des distributions hétérogènes.

Les halogénures d'argent forment facilement, aux fortes concentrations, de nombreux "complexes" solubles ; cette tendance est accrue dans les solvants organiques.

Les solutions NO_3Ag sont partiellement hydrolysées, si elles ne sont pas acidifiées, ce qui dissimule une partie des ions Ag^+ à une titration directe de Ag^+ par une technique $p\text{Ag}$.

Les précipités d'halogénure d'argent, ne doivent pas être exposés à un éclairage intense, s'ils sont maintenus dans leur solution mère.

Les ions X^- ne sont pas adsorbés sur la paroi de verre du récipient de titrage, ainsi que Ag^+ , mais cet ion que pour un $\text{pH} > 1$.

La réalisation TECHNIQUE se fera facilement à l'aide des réactifs purs du commerce ; les solutions diluées seront réalisées extemporanément. Les concentrations des solutions en solvants hydro-organiques devront être testées sur des prises d'essais connues.

Les DOSAGES EXPERIMENTAUX D'UN SEUL HALOGENURE ont montré :

1°) Dans le cas du dosage des chlorures, que l'excès d'ion NO_3^- avait une action défavorable sur la forme des courbes de précipitation, surtout sur la partie des courbes en excès d'ions Ag^+ .

Aux concentrations initiales élevées en ions Cl^- , les dosages en solution pure donnent de bons résultats ; mais la réalisation d'excellents dosages devient plus difficile comme s'accroît la dilution initiale des ions Cl^- à titrer, et que les concentrations restent plus dans la zone des concentrations du point équivalent et du point isoélectrique ; il a été démontré que le solvant SC_4H_2 N/10 permettait de régulariser les courbes de précipitation et de les superposer à des courbes théoriques correspondantes, même aux dilutions limites de 1.10^{-5} à 1.10^{-4} . A l'opposé de SC_4H_2 , (NO_3K) N/10 agit surtout sur la stabilité des potentiels et peu sur l'amélioration de la précipitation.

La comparaison des courbes de précipitation expérimentales et théoriques aux fortes dilutions initiales, a montré que les produits de solubilité avaient des valeurs nettement plus élevées dans les conditions qui permettent d'obtenir les meilleurs dosages, que les valeurs classiquement données et mesurées sur des précipités dont l'évolution est terminée : aussi les premiers produits de solubilité ont pu être qualifiés de "dynamiques", ces précipités présentant un équilibre ionique satisfaisant avec la solution mère ; par contre, les précipités à produits de solubilité "statiques" qui sont plus ou moins figés dans leur structure, créent des irrégularités dans les courbes expérimentales de précipitation. On préfère les dosages Cl^- par Ag^+ aux dosages inverses.

Dans les conditions de réalisation de produits de solubilité dynamiques, il est possible de doser Cl^- à partir de la concentration 1.10^{-5} , (d'abord par la seule technique D.E.P.), avec une précision de 1 %, alors que le dosage commence pour des concentrations voisines de celles du point équivalent.

A des concentrations de plus en plus élevées, on peut utiliser D.E.P. ou P.E.R., puis D.E.P., P.E.R., med, ensuite D.E.P., P.E.R., med, MED et enfin toutes les techniques dont MD et md.

En opérant sur de fortes dilutions, D.E.P., la méthode la plus sensible aux fortes dilutions, permettrait de doser au minimum $0,05 \mu$ de Cl^- dans un volume de $0,1 \text{ cm}^3$.

Cependant, une autre technique telle que D.S.P. est utilisable pour doser de très faibles prises d'essai à partir de $2.10^{-1} \mu \text{Cl}^-$ (volume d'expérimentation = 1 cm^3).

Les dosages sur des volumes de $0,1 \text{ cm}^3$ sont réalisables sans appareillage volumétrique spécialisé, mais nécessitent une agitation efficace malgré le faible volume, et l'utilisation de méthodes d'extrapolation (med); le nombre de points pris sur la courbe de précipitation étant réduit afin de diminuer les manipulations volumétriques.

Les solvants organiques en miscibilité à l'eau, permettent des dosages considérablement améliorés quant à la stabilité des potentiels, la dispersion des précipités, la sensibilité: il doit être possible de doser à 1 % près, $1,7.10^{-4} \mu \text{Cl}^-$ dans $0,1 \text{ cm}^3$, avec un solvant 98 % acétone. Mais il faut résoudre les problèmes de volatilité de ces solvants, et de stabilité de concentration des solutions titrantes, à ces extrêmes dilutions et ces micro-volumes.

2^a) Dans le cas des dosages des bromures, SC_4H_2 améliore également la stabilité des potentiels, la dispersion du précipité, et régularise les courbes de précipitation.

En extrapolant les résultats des dosages par D.E.P. sur les dilutions limites de Cl^- , il doit être possible de doser des prises d'essai à partir de $1.10^{-2} \mu \text{Br}^-$ dans $0,1 \text{ cm}^3$ de solution, soit des concentrations de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-6} . Pour D.S.P., la limite serait $3.10^{-2} \mu$ (sur un volume d'expérimentation de 1 cm^3).

Etant donné la valeur du produit de solubilité de BrAg dans l'éthanol, les concentrations limites seraient 10^{-3} à 10^{-7} , soit une prise d'essai minima de $1.10^{-4} \mu \text{Br}^-$ dans $0,1 \text{ cm}^3$;

Des dosages effectués sur des ions Br^- , dans des conditions où les précipités n'évoluent que lentement, (faible force ionique et pH neutre), ont montré que les courbes de précipitation pouvaient apparaître régulières, si le rythme des dosages (agitation-repos...) était soigneusement respecté. Sur de tels précipités, une interruption prolongée du dosage entraîne un décalage de la courbe de précipitation, relativement à la partie primitive, sans qu'il y ait ensuite de raccordement, la courbe se prolongeant comme se poursuit le dosage, indépendamment de la partie primitivement tracée.

3°) Dans le cas du dosage des iodures, l'addition d'un adjuvant de la précipitation aux solutions en titrage, est indispensable à la réalisation du dosage des iodures même aux fortes concentrations. SO_4H_2 N/10 améliore ainsi très nettement la dispersion des précipités, la stabilisation des potentiels, supprime le dédoublement du point équivalent ; les courbes expérimentales et théoriques correspondantes seront ainsi rapprochées, mais sans toutefois que cette action soit aussi complète que pour les ions Cl^- et Br^- . Malgré SO_4H_2 N/10, la forme des courbes de précipitation est en effet nettement influencée par le choix de la vitesse d'agitation de la solution, la durée du repos avant la mesure des potentiels ; cette observation semble s'opposer à la généralisation des techniques automatiques de dosage, opérant sous agitation continue et addition ininterrompue d'ions titrants. On préférera le dosage I^- par Ag^+ au dosage inverse.

Par généralisation des résultats obtenus avec différentes méthodes, pour les chlorures, et en se basant sur les courbes de précipitation obtenues à des concentrations plus élevées, la dilution maxima dosable par D.E.P. est de l'ordre de 10^{-8} , soit une prise d'essai de $1 \cdot 10^{-4}$ μ I^- dissoute dans 0,1 cm³. La technique par D.S.P. doit permettre de doser $3 \cdot 10^{-4}$ μ , pour un volume expérimental de 1 cm³.

Dans l'éthanol, une méthode telle que D.E.P. permet théoriquement de doser $2 \cdot 10^{-6}$ μ I^- , dissous dans 0,1 cm³ de solvant.

Les solutions pures et diluées de IK, ont permis de comparer la différence entre les potentiels mesurés sous agitation, et les potentiels mesurés après une sensible stabilisation en phase repos, aux différents points de la courbe de précipitation : cette différence passant par une valeur minima au point équivalent, permet de déterminer ce point avec une précision suffisante, et de connaître la quantité initiale d'ions I^- , par la technique E.S.P.

4°) Dans le cas du dosage de deux halogénures, les observations suivantes ont pu être faites :

a) en solution pure, les proportions relatives des ions Cl^- et I^- , agissent sur l'évolution des précipités, et sur la forme des courbes de précipitation, donc sur la localisation des points équivalents : le premier halogénure (I^-) peut toujours être dosé avec précision, mais la somme ($\text{I}^- + \text{Cl}^-$) ne peut l'être que si le deuxième halogénure est en faible proportion.

Par contre, Cl^- en proportion élevée, diminue très nettement le phénomène de dédoublement du point équivalent de l'ion I^- .

b) en solution SO_4H_2 , à la concentration N/10, dans le cas d'un dosage $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$, à la concentration 10^{-3} , la bonne dispersion du précipité et la stabilisation des potentiels n'est vraiment satisfaisante que pour l'halogénure le plus insoluble ; son action est moins favorable sur le deuxième halogénure, mais la somme des deux halogénures est dosable avec une précision suffisante.

Toujours dans le cas du dosage $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$ à la concentration 10^{-3} , la position du premier point équivalent de l'halogénure le plus insoluble est déplacée vers les valeurs en excès, une partie du deuxième halogénure commençant sa précipitation plus tôt que calculable théoriquement.

SO_4H_2 à la concentration N/10 améliore donc le dosage de deux halogénures, sans toutefois permettre la superposition des courbes expérimentales et théoriques.

Cette étude des dosages argentopotentiométriques des ions halogénures a donc permis de préciser les conditions de titrage, de comparer les techniques de dosage, et de déterminer les dilutions et prises d'essai minima dosables. De plus, il a été possible de relier plus étroitement l'étude des produits de solubilité à celle des courbes expérimentales de précipitation, par l'intermédiaire des courbes de précipitation théoriques, et de concevoir de nouvelles techniques de dosage.

Les dosages seront effectués à température constante, sur des solutions de volume et de composition stables. Le calcul d'erreur permettra de déterminer le volume de la solution en fonction de la précision des instruments volumétriques disponibles, et inversement. Si la dilution initiale est trop importante, on peut accroître la sensibilité des dosages en opérant à 0° C ou avec un solvant organique.

En dehors du dosage des chlorures à concentration élevée, un additif tel que SO_4H_2 N/10, très supérieur à Na_2CO_3 classiquement utilisé, doit être ajouté à la solution en titrage; l'action de SO_4H_2 N/10 est très satisfaisante dans le dosage des ions Cl^- ou Br^- ; cette action est indispensable mais incomplète pour les iodures.

Dans le cas du dosage de deux halogénures, les courbes de précipitation sont régularisées par SO_4H_2 N/10 sans que l'on puisse superposer une courbe théorique à chaque courbe expérimentale.

Certains auteurs ont préconisé l'utilisation de PCl_5 comme acidifiant, ou les polyélectrolytes colloïdaux (agar-agar ou gomme adragante) ou d'agents tensioactifs, pour maintenir le précipité à l'état colloïdal ou tout au moins très dispersé.

L'électrode d'argent dont la surface aura été renouvelée, sera entièrement immergée dans la solution, ainsi que le pont de NC_3K ou NC_3NH_4 concentré et gélifié ; on attendra une quinzaine de minutes pour laisser s'équilibrer la solution en titrage, la surface de l'électrode et le potentiel de jonction. Il est nécessaire de pouvoir réaliser une agitation efficace et très rapide.

Le titrage sera réalisé selon la méthode choisie, en suivant une progression préalablement déterminée par des raisons expérimentales ou théoriques, en fonction de la technique choisie ; seront ainsi prévus : les incréments successifs de réactif, les durées d'agitation et de repos avant la mesure du potentiel d'électrode, programme qui devra être minutieusement suivi, même si les potentiels semblent instables.

Toutes les fois qu'un maximum de précision et de fidélité est attendu de la technique argentopotentiométrique, on tracera une courbe de précipitation expérimentale dans les conditions choisies ; cette courbe sera étudiée par med et D.E.P. ; puis à partir de cette courbe on calculera le produit de solubilité des XAg formé, et l'on s'assurera que la courbe théorique que l'on peut calculer et tracer à partir de cette valeur de P_{XAg} se superpose exactement à la courbe expérimentale correspondante. Si cette superposition n'est pas obtenue, on cherchera à améliorer l'adjuvant de la précipitation par essais successifs ; on n'aura garde d'oublier que des conditions de précipitation ainsi établies ne seront valables que pour un halogénure déterminé et une seule zone de concentration.

Le choix de la technique dépendra du nombre et de la quantité d'halogénures à doser, de la précision recherchée et du temps imparti à chaque dosage ; la technique la plus rapide est par dpAg , la plus sensible par D.E.P., puis D.S.P., la plus sûre par med ou MED ; dans des conditions d'effet important de dilution, on choisira P.E.R., et si les potentiels sont par trop instables, on testera un dosage par E.S.P.

Les très grandes possibilités de la technique argentopotentiométrique permettent d'envisager de très nombreuses applications, plus particulièrement en chimie biologique, pharmaceutique ou minérale ; il suffira d'ailleurs de rappeler les dilutions et prises d'essais minima dans 1 cm^3 , dosables par la technique la plus sensible, D.E.P.

	Cl^- dilution prise d'essai	Br^- dilution prise d'essai	I^- dilution prise d'essai
DEP solvant			
aqueux	10^{-5} 0,5 μ	10^{-6} $3.10^{-2} \mu$	10^{-3} $1.10^{-3} \mu$
éthanol	10^{-8} 1,7. 10^{-3}	10^{-8} $1.10^{-3} \mu$	10^{-10} $2.10^{-7} \mu$
acétone			

L'analyse approfondie des courbes expérimentales de précipitation a donc montré que les meilleurs dosages approchaient au plus près des courbes de précipitation théorique, calculées à partir de valeurs des produits de solubilité sensiblement différents des chiffres classiquement donnés, qui correspondent à des précipités en fin d'évolution : ces produits de solubilité de précipités s'équilibrant rapidement avec les variations ioniques Ag^+ de la solution mère, ont été qualifiés de dynamiques, les précipités totalement évolués étant caractérisés par des produits de solubilité statiques ; ces critères sont des bases titrimétriques.

L'étude des courbes théoriques de précipitation a aussi permis de révéler de nouvelles techniques de dosage, telles que D.E.P. (dosage au point extrapolé du début de précipitation), D.S.P. (dosage sur pente potentiométrique) et dpAg ; l'influence de l'agitation sur la stabilité des potentiels d'électrode, au cours de dosages expérimentaux, en chaque point du dosage, permet de concevoir la possibilité de dosage par E.S.P. (évolution spontanée des potentiels).

La réalisation de quelques dosages argentopotentiométriques d'halogénures semblait suffisante pour mettre au point cette technique, avant d'entreprendre des recherches biologiques. Mais il m'a fallu constater que notre connaissance de cette méthode de dosage présentait des lacunes, du fait qu'aucun ouvrage n'était consacré qu'à la seule argentopotentiométrie des halogénures, et que, d'autre part, aucun lien n'avait été noué entre les différents aspects théoriques, expérimentaux et techniques de cette titrimétrie : tel fut le but de cette thèse.

XIII°) BIBLIOGRAPHIE
=====

BIBLIOGRAPHIE

Note : Les abréviations utilisées pour désigner les références, sont conformes à celles proposées par la Société Chimique de France.

Pour les références, seront indiqués successivement : le titre, l'année, le tome, la page.

- (1) BATES "Electrometric pH Détermination", Wiley and Sons Inc, Ed., 1954.
- (2) WINGFIELD et ACR , J. Res. nation. Bur. Stand., 1934, 19, 163.
- (3) J.A. GLEDHILL et MAC P. MALAN, Trans. Faraday Soc. 1953, 49, 166-168
- (4) KLEIN MITT, Forschungslab. Agfa Lewers -Munchen 1955, 1, 30-43
- (5) PASCAL, Nouveau traité chimie minérale, 3, Masson et Cie, éditeur, Paris. 1957.
- (6) KIELLAND, J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 1675.
- (7) DUMOND et COHEN, Phys. Rev., 1951, 82, 555.
- (8) LINGANE, Electroanalytical Chemistry Interscience Publishers, Inc, New York, 1953.
- (9) GUGGENHEIM, J. amer. chem. Soc., 1930 1315.
- (10) PLANCK, Ann. Physik. 1890 (3) 39, 161 et (3) 40, 561.
- (11) HENDERSON, Z. phys. Chem., 1907 59 118 et 1908 63 325
- (12) MILAZZO, Electrochimie, 1952, Springer Verlag, Vienne.
- (13) CLARK, J. phys. Chem., 1926, 749-77.
- (14) DRUET, C. R., 1946, 222, 1480-2
- (15) ESIN et BUCKLEMUIRHIVA, J. phys. Chem., 1935, 39, 371-5
- (16) RODRIGUEZ et HERRERA, Anales fis. y quim. (Madrid), 1945, 41, 1390-4
- (17) RODRIGUEZ et HERRERA, Anales fis. y quim. (Madrid), 1945, 43, 211-44
- (18) BRODSKII Per. Ukrain. Wiss. Forsch. Inst. phys. Chem., 1929, 2, 98-101
- (19) GAUGUIN, Anal. chim. Acta, 1944, 3, n°1, 370-376
- (20) PRUTTON et MARAS, The Mac Millan Company, 1947.
- (21) KOLTHOFF et LINGANE, J. am. chem. Soc., 1936, 58, 2457-9
- (22) JUZABURE TANIDA, J. Biochem. (Japon), 1930, 12, 141-8

- (23) LANGE et SCHWARTZ, Z. Electrochem., 1926, 32, 240-8.
- (24) JATNICKE, Z. Electrochem., 1951, 55, 186-93.
- (25) YECK et KISSIN, Ind. Engng Chem. Anal. Ed., 1945, 17, 692-3.
- (26) CUZMAN et SARABIA, Anales Soc. Espan fis. quim., 1934, 32,
275-9.
- (27) MITSUIVA MUVA, Scienc. Repts Tohoku Imp. Univ., 1934, 24,
222-39.
- (28) TURNBULL et DAVIS, Aero Research Com. Reprint Mar, 1942, n°1901
16 p.
- (29) ANATASIU et VELCULESCU, Bull. Soc. chem. Roman. Chem., 1934,
37, 167-72.
- (30) COFFIN et TINGLEY, J. chem. Phys., 1949, 17, 502-32.
- (31) JAENICKE, Z. Electrochem., 1953, 55, 186-93.
- (32) PROCOPIU, Ann. Sci. Univ. Juny Sect., 1941, 27, 411-60.
- (33) BOERG et WINCKLER, J. chem. Soc., 1953, 31, 319-27.
- (34) YECK et KISSIN, Ind. Engng. Chem. Anal. Ed., 1935, 17, 692-3.
- (35) CUZILY, Z. anal. Chem., 1935, 101, 257-70.
- (36) KREPELKA et TOUL, Coll. czech. chem. Comm., 1929, 1, 155-64.
- (37) KREPELKA et TOUL, Chem. Listy, 1925, 182-4.
- (38) TARTAR et M. CLAIN, J. amer. chem. Soc., 1931, 53, 3201-12
- (39) KONIG, J. phys. Chem., 1935, 39, 455-63
- (40) PINKUS et HAMEY Bull. Soc. chim. belges, 1938, 47, 137-74.
- (41) UNMACK et GUGGENHEIM Kigl Danske Videnkale Selskals Math fys.
Medd., 1930, n°8, 10, 1-24.
- (42) MICHAELIS, Oxidation-reduction potentials...
Philadelphia, London, Lippincott, 1930.
- (43) CUNNAR GRAN, acta chem. scand., 1950, 559-577.
- (44) HOSTETTER et ROBERTS, J. amer. chem. Soc., 1929, 41, 1337.
- (45) LINGANE, Electroanalytical Chemistry Interscience Publishers
Inc. Ltd London, 1958.
- (46) MORG et KOLTHOFF, J. phys. colloïd. Chem., 1948, 52, 836-54.
- (47) KOLTHOFF et YUTSY, J. amer. chem., Soc., 1937, 59, 1634-9.
- (48) KOICHI KOBAYASKI, J. chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.,
70, 125-7.
- (49) SHEPPARD et LAMBERT, Colloïd Symposium Monograph, 1928, 6,
265-82
- (50) BOZAR TEZAK Z. phys. Chem. 1942, 191A, 270-83

- (51) HCFER, Z. phys. Chem., 1939, 183A, 455-61.
- (52) RIJAN, HARKINS et GANS, Ind. Engng. Chem., 1932, 24, 1289-1298.
- (53) HAHN et IMRE, Z. phys. Chem., 1929, Abt.A, 144, 161-86.
- (54) L. DE BROUCKERE, Ann. Chem., 1933, 19, 79-104.
- (55) L. DE BROUCKERE, Bull. Sci. Acad. Roy. Belge., 1931, 17, 1249-61.
- (56) L. DE BROUCKERE, Ann. Chim., 1933, 19, 79-104.
- (57) SCHONFELD et BRODA, Mikrochemie ver Mikrochem Acta, 1951, 36-37.
- (58) L. DE BROUCKERE, Bull. Sci. Acad. Roy. Belg., 1930, 16, 1263-74.
- (56b) L. DE BROUCKERE, Bull. Sci. Acad. Roy. Belg., 1933, 19, 79-104.
- (57b) LOCHS et LACHMAN, Z. phys. Chem., 1926, 123, 303-14.
- (58b) K. CH. SEN, Kolloïd Z., 1926, 39, 324-8.
- (59) MURKHERJEE et KUNDU, Quart. J. indian chem. Soc., 1926, 3, 335-41.
- (60) MURKHERJEE , BASU et ASKE MURKHUERJEE, Quart. J. indian chem. Soc., 1927, 4, 459-66.
- (61) BECKLY et TAYLOR, J. phys. Chem., 1925, 29, 942-54.
- (62) LANGE et CRANE, Z. phys. Chem., 1929, AbtA, 141, 225-48.
- (63) BASINSKI, Rec. Trav. chim. Pays-Bas, 1941, 60, 267-90.
- (64) BURTON, Celloïd Symposium Monograph., 1923, 174-86.
- (65) REINDERS, Chem. Weekblad, 1926, 23, 130-4.
- (66) LANGE et BERGER, Z. Elektrochem., 1930, 36, 171-9.
- (67) Mc. AULAY, J. phys. Chem., 1926, 30, 1202-8.
- (68) ROBINOVICH, J. phys. Chem., U.R.S.S., 1930, 1, 469-80.
- (69) ERRERA, Kolloïd. Z., 1923, 32, 240-6.
- (70) J. LEFEBVRE, Nouvelle méthode d'étude des réactions en solution. Méthode de la surface potentiométrique. Thèse de Doctorat Faculté des Sciences, PARIS, Série A, n°3068, n° d'ordre 3940, 1958.
- (71) KOLTHOFF et STENGER, Volumetric Analysis, II, Interscience Publishers, Inc. New York, 1942.
- (72) GAND, Bull. Soc. Chim., 1949, 463-70.
- (73) KOLTHOFF et YUTCHY, J. amer. chem. Soc., 1937, 59, 1215-19.
- (74) PRUTTON et MARON, Fundamental Principles of Physical chemistry, Mac Millan Company, New York, 1947.

- (75) GHOSH et DHAR, J. phys. Chem., 1926, 30, 294-305.
- (76) ANDR. VUET, J. phys. Chem., 1936, 40, 307-15.
- (77) GOROKHOVSKY et PROTAIS, Z. phys. Chem., 1935, A 174, 122-34.
- (78) PROTAIS et GOROKHOVSKY, J. phys. Chem., U.R.S.S., 1936, 7, 354-63.
- (79) BASINSKI, Kolloid Beihefte, 1932, 36, 257-349.
- (80) BASINSKI Roczniki . Chem., 1935, 15, 430-9.
- (81) WASER, J. phys. Chem., 1924, 28, 232-44.
- (82) LEPIN et BROMBERG, Acta physico Chem., U.R.S.S., 1939, 10, 83-101.
- (83) CHAUDHURY et ROYCHAUDHURY, J. Indian chem. Soc., 1933, 201-7.
- (84) WASER, J. phys. Chem., 1924, 28, 1253-64.
- (85) MULLER, Cold. Spring. Harbor Symposium Quart Biol., 1933, 1, 60-64.
- (86) BOUTARIC, Bull. Sci. Acad. Roy. Belg., 1924, 10, 560-70.
- (87) Mc BAIN, Nature, 1923, 112, 865.
- (88) GLAZMAN et TARTAKOVSKAYA, Kolloid Zh. 1949, 11, 299-307.
- (89) JUNKER, KRUIJT et CRNSTEIN, Rec. Acad. Sci. Amsterdam, 1939, 42, 454-60.
- (90) CHAUDHURY et GUPTA, J. indian chem. Soc., 1937, 14, 133-40.
- (91) KARVOGLANOV, Ann. Univ. Sofia 11 Facult. Phys. Cath. livre 2, 1937-1938, 34, 157-98.
- (92) SIERRA et CARPINA, Ann. R. Soc. Espana Fis Quins, 1950, 46 B.
- (93) PAINE et FRANCE, J. phys. Chem., 1935, 425-9.
- (94) KOLTHOFF et BRIEN, J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 3409-14.
- (95) KOLTHOFF, et BRIEN, J. amer. chem. Soc., 1939, 61, 1036-40.
- (96) KOLTHOFF, Rec. Acad. Sci. Amsterdam, 1937, 40, 82-92.
- (97) L. DE BRUCKERE, Bull. Sci. Acad. roy. Belg., 1931 (5), 17, 1249-61.
- (98) POLETITSKII, C.R. Acad. Sci., U.R.S.S., 1939, 24, 668.
- (99) HAHN, Z. Angew. Chem., 1930, 43, 871-5.

- (100) IMRE, Z. Angew. Chem., 1930, 43, 875-7.
- (101) DUNEAN, J. Chem. Soc., 1932, 1, 2031-42.
- (102) PALKIN, Acta. Univ. Asiae, Mediae Serie 6 Chem. 1930, 3-17
et 18-40.
- (103) LUNDE, Ber., 1926, 59B, 2784-6.
- (104) BARTH et LUNDE, Norsk. Géol. Tids, 1925, 8, 293-301.
- (105) KOLTHOFF et EGGERTSEN, J. amer. chem. Soc., 1939, 61,
1036-1046.
- (106) PINKER, FREDERIC et SCHEPMANS, Bull. Soc. chim. Belges
1938, 47, 304-36.
- (107) PINKER et BERKOLAICA, J. chem. Phys., 1930, 27, 364-85.
- (108) BEDEL, C.R., 1937, 204, 1651-4.
- (109) PINKER et HAUGEN, Bull. Soc. chim. belges, 1936, 45,
693-76.
- (110) PINKER et TIMMERMANS, Bull. Soc. chim. belges, 1937, 46,
46-73.
- (111) KOCH, J. chem. Soc., 1930, 2385-6.
- (112) FORBER et COLL, J. amer. chem. Soc., 192L, 43, 2492.
- (113) SHCHIGOL, Zhur. Obshchei Khim, 1952, 22, 721-30.
- (114) CARRIERE et GUITER, Bull. Soc. chim., 1947, 267-9.
- (115) JCSIEN et SOURESSEAU, C.R., 1948, 1925-7.
- (116) WENGER et DUCKEST, Chimie analytique qualitative minérale.
- (117) KOCH, J. chem. Soc., 1930, 1951-8.
- (118) DESCHAMPS, Chim. anal., 1951, Vol. 33, n°11 bis.
- (119) JOHNSON et HULETT, J. chem. Soc., 1933, 55, 2258-62.
- (120) LUNDELL et HOFFMAN, Nat. Bur. Standard., J. Res. 1930, 4,
109-14.
- (121) FRIEDRICH, HAHN et SCHULZE, Z. anorg allgem. Chim., 1927,
166, 213-8.
- (122) OWEN, J. amer. chem. Soc., 1938, 2229-30.
- (123) DERNER et HOSKINS, J. amer. chem. Soc. 1925, 47, 662.
- (124) LOISELEUR Technique de Laboratoire, Ed. Masson, 1954, 95-98.
- (125) SØRENSEN, Z. anal. Chem., 1905, 44, 141.
- (126) SCHÖRL, d'après KOLTHOFF et STENGER (71).
- (127) RICHARDS et FORBES, J. am. chem. Soc., 1907, 29, 816.

- (128) JOHNSON et collaborateur, J. amer. Chem. Soc. 1933, 55, 2311
- (129) SCHLOESSER, Z. Angew. chem. 1903, 16, 953-77.
- (130) LINDNER et HALSWANTER, Z. angew. chem. 1929, 42, 821.
- (131) CHARLOT et BEZIER, Les méthodes de la chimie analytique, Analyse quantitative minérale, 1961, PARIS, Masson et C^o, Ed.
- (132) HAHN, Z. anal. Chem., 1958, 163, 169-81.
- (133) LANGE et BERGER, Z. Electrochem. 1930, 36, 980-8.
- (134) ZURCHER et GISELA HOEPE Helv. chim. Acta 1938, 21, 1272-6.
- (135) KOLTHOFF et TOMICEK, Chem. Weekblad, 1924, 21, 106-7 et 134-5.
- (136) HEYMANN Kolloïd, Z. 1930, 50, 97-105.
- (137) ZINTH et BETZ, Z. anal. chem., 1928, 74, 330-42.
- (138) TRAMBLAY Arch. Phys. Biol., 1932, 10, 67-73.
- (139) LIEBERT, Chem. Weekblad, 1924, 21, 167-9.
- (140) ASTAKOV et SUZDAL TZEVA, J. phys. chem. U.S.S.R. 1935 6 1348-61
- (141) SCHONFELD et BRUDA, Mikrochimie ver Mikrochim. Acta 1951 36-37 537-52.
- (142) KOLTHOFF et KURUDA, Anal. Chem. 1951, 23, 1304-6.
- (143) WILLAND, Anal. Chem., 1950, 22, 1372-4.
- (144) POLETITSKII et MURIN Dokl. Akad Nauk URSS, 45, 254-6.
- (145) KARVOGLANOV, Ann. Univ. Sofia II Faculté Phys. Math. Livre 2, 1937-1938, 34, 81-148.
- (146) JENNY, NULSEN, COLIMAN et WILLIAMS, Science 1950, 112-164.
- (147) DELAHAY, Instrumental Analysis Ed Mac Milan Company 1957.
- (148) HARNED et OWEN, the physical chemistry of Electrolytic solution p. 118, Reinhold Publ. Corp. New York 1943.
- (149) MAC FARLANE et HARTLEY Phil Mag, 1932, VII, 13, 425.
- (150) WYAKHIREV et GUGLINA, Zavodskaya lab. 1949, 15, 1426-30
- (151) SCHWARTZ et SCHLOESSEN, Mikrochim. Acta 1933, 13, n°1, 18-30.
- (152) DUTCIT et GROBUT, J. chem. Phys., 1921, 19, 328-30.
- (153) DURANTON, Ann. chim. Anal. chem. Appl., 1938, 20, 257-61.
- (154) KIRK, Quantitative Ultramicroanalyse, 1950, John Wiley and Sons New York.
- (155) SCHWARZ, Mikrochim., 1933, 13, n°1, 6-17
- (156) SCHWARZ, et SCHLOESSER, Mikrochim., 1933, 13, n°1, 18-3

- (157) JANDER et IMMEC, Z. Electrochem., 1937, 42, n°4, 211-214.
- (158) FLOOD et BRUNN, Z. anal. allg. Chem. 1936, 229, 89-96.
- (159) KOLTHOFF, Pharm. Weeblad, 1921, 58, 917-20.
- (160) TREADWELL, JANETT et BLUMENTHOL, Helv. Chim. Acta, 1923, 6, 513-8.
- (161) STALZER, DILLON et WOSBURGH, Chem. Anal., 1951, 94.
- (162) PROCTAS, J. phys. Chem. (U.R.S.S.), 1939, 13, 446-50.
- (163) GUZELY, Chim. anal., 1936, 51.
- (164) HENSLEY, ARTHUR et WILLAND, Ing. Engng. Chem. 1949, 41, 2415-21.
- (165) STRASHESKO, Univ. état Kiev. Bull. Sci., Rec-chim. 1937 3 220.
- (166) SCHONFELD et BRODA, Mikrochim. ver Mikrochim. Acta, 1951 36-37, 537-52.
- (167) MACKA Rec. Trav. Chim. 1951, 70, 457-80
- (168) BLAEDEL, LEWIS et THOMAS, Anal. Chem., 1952, 24, 509-12.
- (169) KOLTHOFF et LINGANE, J. amer. chem. Soc., 1936, 58, 2457-9.
- (170) KOLTHOFF, J. phys. Chem., 1932, 36, 860-81.
- (171) CANALS, MARIGNAN et CORDIER, Ann. pharm. fr. 1950, 8, 368-72.
- (172) LANGE, J. chem. Phys. 1943, 11, 11-15.
- (173) CANALS, MARIGNAN et CORDIER, Ann. pharm. fr., 1949, 7, 502-9.
- (174) MIRNIK et DESPOTOVIC, Croat. Chem. Acta., 1960, 32, 139-43.
- (175) UZUMASA et OKURA, J. chem. Soc. Japan, 1950, 71, 314-16.
- (176) UZUMASA et OKURA, J. chem. Soc. Japan, 1950, 71, 616-18.
- (177) UZUMASA et OKURA, J. chem. Soc. Japan, 1950, 71, 497-500.
- (178) MURIN, Dok. Akad. Nauk. U.R.S.S., 1950, 74, 65-8.
- (179) HARTNER, Z. physical chim., 1933, 214, 179-83.
- (180) KOLTHOFF, Rec. trav. chim., 1920, 39, 208-4.
- (181) SHECTIGEL, Zovodskaya lab., 1949, 15, 523-8.
- (182) CANALS, MARIGNAN et CORDIER, Ann. pharm. fr., 1949, 7, 502-9.
- (183) K. CH. SEN, Kolloid, Z., 1926, 39, 324-8.
- (184) WOLF et SCHUTT, Univ. Leipzig Ger. Chem. Tech. (Berlin) 1953, 5, 330.
- (185) KING et SCHUCHET, J. phys. Chem., 1953, 57, 895-8.
- (186) NAGAO IKEDA et HITOSHI KOMOCKA, J. chem. Soc. Japan, Pure chem. sect., 1953, 74, 473-6.

- (187) KAZARINOV et BALASHOVA, Dokl. Akad. Nauk. S.S.S.R., 1960, 134, 864-7.
- (188) MATOUZEK, chem. Listy, 1953, 47, 83-4.
- (189) RADOUCC THOMAS et FROMMEL, Arch. Sci. (Genève), 1953, 6, 163-5.
- (190) IDC LEDEN, Svensk. Kem. Tedskr, 1952, 64, 249-59.
- (191) LODHA, J. indian. chem. Soc., 1953, 30, 415-18.
- (192) KRISKHNAMURTI et KARBELKAR, Sci. and Cult. (India), 1952, 17, 474-6.
- (193) E. KAHANE et M. KAHANE, C.R., 1953, 237, 1244-6.
- (194) E. KAHANE et M. KAHANE, Bull. Soc. chim. France., 1954, 396-400.
- (195) NEBBIA et PAGANI, Chim. et Ind. (Milan), 1954, 36, 14-16.
- (196) KCLTHOFF et BOWERS, J. am. chem. Soc., 1954, 76, 1503-9.
- (197) KCLTHOFF et BOWERS, J. am. chem. Soc., 1954, 76, 1510-15.
- (198) KOWALKOWSKI, KENNEDY et FARRINGTON, Anal. chem., 1954, 26 626-8.
- (199) TSUTOMU MUTSUO, J. chem. Soc. Japan, Ind. chem. sect., 1953, 56, 142-4.
- (200) SCHULZ et TEZAK, Arh. Kem., 1951, 23, 200-5.
- (201) MASTEN et STONE, Anal. Chem., 1954, 26, 1076-7.
- (202) YATSIMIRSKII et SHUTOV, Zh. fiz. Khim., 1954, 28, 30-5.
- (203) JOHNSON et O'RCURKE, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 2124-6.
- (204) LOTTERMOSER et PETERSEN, Z. phys. Chem., 1928, 133, 69-121.
- (205) R.F. NEWTON et E.R. NEWTON, Ind. Engng. Chem. Anal. Ed. 1934, 6, 213-15.
- (206) LOTTERMOSER et LORENZ, Kolloid Z., 1934, 68, 201-3
- (207) ORLOV, Khim. Earm. Prom., 1933, 213-18.
- (208) HERAK et TEZAK, Arh. Kem., 1953, 25, 87-95.
- (209) MAZAJI MIURA, J. Sci. Hiroshima Univ. Sec. A., 1953, 16, 551-5.
- (210) MAZAJI MIURA, J. Sci. Hiroshima Univ. Sec. A., 1953, 16, 557-61.
- (211) MAZAJI MIURA, J. Sci. Hiroshima Univ. Sec. A., 1953, 16, 563-7.
- (212) GUNTER SCHOTT, Z. anorg. allg. Chem. 1954, 275, 301-19.
- (213) SIECKMANN et GRUNWALD, J. amer. chem. Soc., 1954, 76, 3855-6.

- (214) BAPTISTA, Anales real soc. espan. fis y quim. Madrid, 1953, 49B, 479-92.
- (215) PALACIOS et BAPTISTA, Nature, 1952, 170, 665.
- (216) TCDES, Problemy Kinetiki i kataliza, 7, Statist. Yavleniya v. Geterogen. Sistem. Akad. Nauk. U.R.S.S., 1949 137-73.
- (217) GOLUB, Ukrain, Khim. Zhur. , 1953, 19, 467-72.
- (218) TUBBS, Anal. chem., 1954, 26, 167C.
- (219) DEGERSC et LINDENBAUM, Anal. Chem., 1954, 26, 184C-1.
- (220) KHALIFA et ISSA, J. indian chem. Soc., 1954, 31, 426-30.
- (221) HISAHI NOGAMI, KEIJI SEKIGUCHI et FUJIO NAKAGAWA, J pharm. Soc. Japan, 1954, 74, 1402-3.
- (222) MURPHY, CLABAUGH et GIL CHRIST, J. Res. nation. Bur. Stand. 1954, 53, 13-18.
- (223) LEVIN, ULSKE et KOLEVATOVAN, Dokl. Akad. Nauk. U.R.S.S., 1952, 87, 97-100.
- (224) GERISCHER et VIELSTICH, Z. Electrochem., 1952, 56, 380-6
- (225) BREHMER, Finska Kemistsamfiendets Medd., 1954, 63, 91-5.
- (226) RAYNAUD et POURADIER, J. chim. phys. 1955, 52, 133-40.
- (227) BREHMER, Tek. Foren, Finland Förh, 1955, 75, 71-5;
- (228) BERESTNEVA et KARGIN, Usp. Khim., 1955, 24, 249-59.
- (229) SINHA, J. indian chem. Soc., 1955, 32, 35-8.
- (230) RAINES, PIRGOVA et ANDREEVA, Zavodskaya Lab., 1955, 21, 152-4.
- (231) KRATCHVIL et TEZAK, Arh. Kem., 1954, 26, 243-56.
- (232) GORDON, Anal. Chem., 1955, 27, 1508.
- (233) TOMICEK, Sbornik Celostatni Pracovni Konf. anal. Chemiku 1952, 1, 246-53.
- (234) BROWN et JACKSON, Proc. am. Soc. Hort. Sci., 1955, 65, 187.
- (235) GUMMERIKH, Laboratornoe Delo, 1953, 1, n°3, 22-3.
- (236) DAVIES et JONES, Trans. Faraday Soc. 1955, 51, 812-17.
- (237) DAVIES et NANCOLLES, Trans. Faraday Soc., 1955, 51, 818-23.
- (238) MERIKAS, Chim. chronika., 1955, 20, n°8-9, 80-1.
- (239) KRUYKOV, Cidrokhim Materialy Akad Nauk, U.R.S.S., 1954, 22, 90-5.
- (240) KING et LEVY, J. phys. Chem., 1955, 59, 910-14.
- (241) RAMSAY, BROWN et CROGHAN, J. Exptl. Biol., 1955, 32, 322-9
- (242) HENDERSON et COFFIN, Canad. J. Chem., 1956, 34, 14-40.
- (243) INGLIS, Mikochim. Acta, 1953, 934-43.

- (244) MATIJEVIC, *Chimia (Suisse)*, 1955, 2, 287-98.
- (245) MORDVINTSEVL, *Deut. Goldschmiede Ztg.*, 1950, 48, 152-3.
- (246) PURLEE et GRUNWALD, *J. chem. Soc.*, 1957, 27, 990.
- (247) STOKES et WOOLF, *Anal. Chem.*, 1957, 29, 1883-5.
- (248) GRIFFITHS et LAWRENCE, *J. chem. Soc.*, 1956, 473-6.
- (249) GRIFFITHS et LAWRENCE, *Research correspondence*, 1953, 6,
n°11, 8 58-9.
- (250) BLANC, BERTRAND et LIANDIED, *Ann. Chim.*, 1956, 28, 1015-17.
- (251) SHINER et MORRIS, *Anal. Chem.*, 1956, 28, 1043-5.
- (252) W. TOMASSI et C. SWIERSZCZEWSKA, *Roczn. Chem.*, 1956, 30,
343-5.
- (253) HOVE, *Phys. Rev.*, 1956, 102, 915-16.
- (254) FRIAUF, *Phys. Rev.*, 1957, 105, 843-8.
- (255) FRID, Trudy Komirsaü, *Anal. khim. Akad. Nauk, U.R.S.S.*,
Inst. geokhim i Anal. Khim, 1956, 7, 170-3.
- (256) SHARKOV et BOYARSKAYA, *Dokl. Akad. Nauk U.R.S.S.*, 1956,
108, 99-102.
- (257) LEDEN, *Acta chemica scandinavica*, 1956, 10, 540-7.
- (258) CARMODY, *J. amer. chem. Soc.*, 1929, 51, 2901-4.
- (259) BROWN, *J. amer. chem. Soc.*, 1934, 56, 646-7.
- (260) KING et SIMONSEN, *J. electrochem. Soc.*, 1957, 104, 194-7.
- (261) DOBRY et DUCLAUX, *J. Polymer. Sci.*, 1957, 23, 499-511.
- (262) MIYAMOTO et KOIZUMI, *Nippon Kagaku Zasshi*, 1957, 1257-9.
- (263) HINZ, *Schkat. Tech.*, 1957, 8, 136-9.
- (264) KIRSTEN, *Mikrochim. Acta*, 1957, 289-95.
- (265) LIESER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1957, 292, 114-118.
- (266) LIESER, *Z. anorg. allg. Chem.*, 1957, 292, 97-113.
- (267) MARTIN, *Anal. Chem.*, 1958, 30, 233-7.
- (268) DEVAY et TRIZNYAI, *Hung. tech. Abstr.*, 1956, 8, n°1
Abstr., n°31.
- (269) KAHLWEIT, *Z. phys. Chem.*, 1958, 15, 196-206.
- (270) MATIJEVIC et OTTEWIL, *J. Colloid. Sci.*, (1958), 13, 242-56.
- (271) GLAZMAN, STRASHESKO et BISIKALOVA, *Zh. Neorg. Khim*, 1958,
3, 115-18.
- (272) GLAZMAN, STRASHESKO et TARTAKOVSKAYA, *Kolloid Zh.*, 1953,
15, 161-9.
- (273) LEDEN, *Acta chem. scand.*, 1956, 10, 812-21.

- (274) HAHN et KLCOCKMANN, Z. phys. chem. Abt. A. 1930, 146, 373-403.
- (275) ZINTL et BETZ, Z. anal. Chem., 1928, 74.
- (276) STERN, SHWACHMAN, LICHT et J. DE BETHUNE, Anal. Chem., 1958, 30, 1506-10.
- (277) NAUMANN, Angew. Chem., 1959, 71, 309-10.
- (278) GORE, Kolloid Z., 1958, 159, 135-43.
- (279) GORE, Kolloid Z., 1958, 160, 27-9.
- (280) PACKTER, J. phys. Chem., 1958, 62, 1025-9.
- (281) JAMES et VANSELOW, J. phys. Chem., 1958, 62, 1189-94.
- (282) ICNIN, Trudy Gor'kovsk Politekh Inst., 1955, 11, n°3, 44-55.
- (283) HABERMANN, Chem. Listy, 1959, 53, 30-1.
- (284) HUBICKI et GROSZEK, Ann. Univ. Mariae Curie-Sklodowska. Lublin-Pologne, 1958, Sect. AA, 11, 23-8.
- (285) LEFFERTS, Microchem J., 1958, 2, 257-61.
- (286) HAHNERT et KLEBER, Kolloid Z., 1959, 162, 36-46.
- (287) BABCOCK et FISCHER, Proc. Indiana Acad. Sci, 1957, n°67, 128-34.
- (288) SAMUEL et SANDERS, J. Inst. Metal, 1959, 87, 129-35.
- (289) LEHMANN, Glos. Instr. Tech., 1957, 1, n°7, 0-9.
- (290) TOMASSI, Prezemyst. chem., 1959, 38, 76-8.
- (291) MIRKO MIRNIK et VLATKOVIC, Kolloid Z., 1959, 163, 32-5.
- (292) TAMAMUSHI et TAMAKI, Kolloid Z., 1959, 163, 122-6.
- (293) MAURICE et WIGGERS, Z. anal. Chem., 1959, 168, 335-9.
- (294) STREIPA, Latv. Lauksaimniecības Akad. Rakstū, 1958, n°7, 25-32.
- (295) MORA, Anales real. soc. españ., fis. y. quim. (Madrid) 1957, 53B, 697-700.
- (296) BIFFL et TEZAK, Croat. chem. Acta, 1958, 30, 9-14.
- (297) WRISCHER et CERNICKI, Croat. chem. Acta, 1958, 30, 163-5.
- (298) DEZELIC et TEZAK, Croat. chem. Acta, 1958, 30, 119-25.
- (299) SHIGERU YOKOSUKA, Nippon Kinsoku Gakkaishi, 1956, 20, 31-4.
- (300) HALFTER, KUTTLER et KOHLER, Chem. Ing. Tech., 1959, 31, 734.
- (301) MIRNIK et TEZAK, Arh. Kem., 195L, 23, 14-21.
- (302) PUTANCV, Glashik Khim. Drustshtva, Beograd, 1957, 22, 15-21.
- (303) BOYER et POURADIER, J. Chim. phys., 1959, 56, 495-503.

- (304) GORSKI, Roeln. Chem., 1959, 33, 1153-8.
- (305) BOGNAR et NAGY, Magyar Kem. Folyoirat, 1959, 65, 335-41.
- (306) PECAR, Mikrochem. J., 1959, 3, 557-63.
- (307) CRESTOVA et NIKOLAEVA, Zh. anal. Khim., 1959, 14, 472-7.
- (308) VINNIK, Nauch. Tekh. Inform. Byull. Nauch. Inst. po
Udobren, i Insektofungitsidam, 1957, n°9, 45-8.
- (309) BAKER, BRANDON et NUTTING, Phil. Mag., 1959, 8, 4, 1339-45.
- (310) DCMCKOS et MALICKO, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 1959, 10,
185-93.
- (311) GYULAI et BIELECK, Acta Phys. Acad. Sci. Hung., 1952, 1,
199-207.
- (312) BERNE et WEIL, J. phys. Chem., 1960, 64, 258-61.
- (313) DAVIES et JONES, Discuss. Faraday, Soc., 1949, n°5, 103-11.
- (314) NANCOLLAS et DURDIE, Trans. Faraday, Soc., 1960, 56, 278-83.
- (315) TAMELEK, IRVINE et RYLAND, Anal. chem., 1960, 32, 1002-7.
- (316) SHINICHI KIKUCHI, HIROSHI NOZAKI, YUSHI HOMANO, SEIYA
SAKAINO, Bull. chem. Soc. Japan, 1960, 33, 104-8.
- (317) TAMAKI, Kolloid Z., 1960, 170, 113-16.
- (318) TENDELOV et VAN DER VOORT, Rec. Trav. chim., 1960, 72,
639-42.
- (319) ADAMS et BLAEDEL, J. Chem. Educ., 1959, 36, 286-8.
- (320) PRADILLA-SORZANO, Rec. univ. ind. Santander., 1960, n°1,
2, 45-48.
- (321) BAGDASAROV, Primenen Ul' Trazvuka v. Prom., Moskov, Dom.
Nauch. Tekh. Propagandy im. F.E. Dzerzhinskogo,
Sbornik, State i, 1957, 175-83.
- (322) OTTEWILL et WATANABE, Kolloid Z., 1960, 170, 38-48.
- (323) OTTEWILL et WATANABE, Kolloid Z., 1960, 171, 132-9.
- (324) OTTEWILL et WATANABE, Kolloid Z., 1960, 171, 33-42.
- (325) OTTEWILL et RASTOGI, Trans. Faraday Soc., 1960, 56, 866-79.
- (326) CHATTERJEE, Intern. Kongr. Elektronenmikroskopie 4 Berlin,
1958 Verhandl, 1, 453-5.
- (327) LIESER, Z. anorg. allg. Chem., 1960, 304, 296-306.
- (328) SHEIBITZ, Z. wiss. Photo, 1960, 54, 46-51.
- (329) SANDOR, Can. Dept. Mines and Tech. Surveys, Research.
Dept., 1960, R62, 22 pp.
- (330) PRAVDIC et MIRNIK, croat. Chem. Acta, 1960, 32, 75-84.
- (331) RAJAGOPOLAN et MATHUR, Naturwissenschaften, 1960, 47, 375.

- (332) IVANOVA et KOVALENKO, Uchenye Zapiski Rostov. na Donu Gosudarst Univ., 1958, 41, 113-22.
- (333) DISTANOV, Uchenye Zapiski Biol. Poch. Fak. Kirgiz Univ., 1958, n°7, 163-84.
- (334) KROVIN, Izvest Vysshikh Ucheb. Zavedenii, Khim, i Khim Tekhnol, 1960, 3, 844-7.
- (335) NIVULIN et TSYRIN, Zh. fiz. Khim, 1960, 34, 2814-16.
- (336) HEIICHIRO HOZUMI, Yakugaku Zasshi, 1960, 8, 1809.
- (337) SCHULZ et MATIJEVIC, Kolloid Z., 1960, 168, 143-50.
- (338) HIROSHI MIYAMOTO, Nippon Kagaku Zasshi, 1960, 81, 1376-80.
- (339) BOWERS, LAURA HSU et GOLDMAN, Anal. Chem., 1961, 33, 1904.
- (340) ALLEN et PICKERING, Austral. J. appl. Sci., 1961, 12, 42-50.
- (341) SHANINA, Dokl. Akad. Nauk, S.S.S.R., 1960, 134, 141-4.
- (342) PUGH et HELLED, J. Polym. Sci., 1960, 47, 219-27.
- (343) ZIEGEL HOFFER, HUBKA et FOGLSINGER, Chem. Zvesti, 1961, 15, 158-60.
- (344) TARAYAN, Izvest. Akad. Nauk. armyan, S.S.S.R., Khim. Nauki, 1961, 13, 333-42.
- (345) GIAN CARLO MAURA, Rass. Chim., 1961, n°1, 5-8.
- (346) JAYCOCK et PARFITT, Trans. Faraday Soc., 1961, 57, 791-6.
- (347) SHASKOL'SKAYA et BLISTANOV, Fiz. Tverdogo Tela, 1960, 2, 2270-5.
- (348) KHADEEV et SARAIEVA, Uzbek Khim. Zhur, 1961, n°3, 11-14.
- (349) DEAN et HERRINGSHAW, Analyst., 1961, 86, 434-9.
- (350) VIRENDRA KUMAR SRIVASTAVA et RAMA SHANKER RAI, Kolloid Z. 1961, 177, 153-5.
- (351) LEDEN et PERSSON, Acta chem. scand., 1961, 15, 607-14.
- (352) PUNGOR et KONKOLY THEGE, Ann. Univ. Sci. Budapest Rolando Evtos Nominatae Sect. chim., 1960, 2, 31-33.
- (353) HIROSHI MIYAMOTO, Nippon Kagaku Zasshi, 1960, 81, 1801-5.
- (354) SLUYTERS, WIJNEN et VAN DEN HUL, Electrochim. Acta, 1961-5, 72-8.
- (355) PETERS et LINGANE, Anal. chim. Acta, 1961, 26, 75-80.
- (356) HERAK et MIRNIK, Kolloid Z., 1961, 179, 130-4.
- (357) Mc NUTT et MAIER, Anal. Chem., 1962, 34, 276-8.
- (358) BIEDERMANN et HIETANEN, Acta chem. scand., 1960, 14, 711-16.
- (359) VIRENDRA KUMAR SRIVASTAVA et RAMA SHANKER RAI, Kolloid Z. 1962, 181, 49-52.

- (360) LEAKE et REYNOLDS, Talanta, 1962, 9, 143-19.
- (361) KLEBER, Kolloid Z., 1959, 162, 36-46.
- (362) NCVIKOVSAJA et BLINOVA, Sb. Statei Vses Nauchn. Issled Instr. Khim. Reaktivov i osobo Chistykh Khim Veshchestv., 1961, n°24, 267-70.
- (363) GREYSCW, J. Electrochem. Soc., 1962, 109, 745-6.
- (364) MEDVEDEVA et KOLOTYRKIN, Dokl. Akad. Nauck, S.S.S.R., 1962, 143, 1384-7.
- (365) FACSKO et MINGES, Bull. Stiint. Technic, Inst. Politehnic. Timisoara, 1961, 6, n°1, 63-7.
- (366) TETSU KASHIMA, Bunseki Kashima, 1962, 11, 831-5.
- (367) TETSU KASHIMA, Bunseki Kashima, 1962, 11, 835-40.
- (368) C'DONNEL et STEWART, Anal. Chem., 1962, 34, 1347-8.
- (369) JAENICKE et SCHILLING, Z. Elektrochem., 1962, 66, 563-71.
- (370) CLERC et REUTENAUER, Sci. Ind. Phot., 1962, 33, 81-92.
- (371) HILLSON, Nature, 1962, 195, 1298-9.
- (372) HORNIBROOK et GOR-, Electrolyte solution, Butterworths DON Scientific Publicatur, Londres, 1955.
- (373) HAHN, Z. anal. Chem., 1961, 183, 275-83.
- (374) NIVULIN et TSYPIN, 1960, 34, 2814-16.
- (375) LITEANU et CORMUS, Talanta, 1960, 7, 18-24.
- (376) FORTUIN, Anal. chim. Acta, 1961, 24, 175-91.
- (377) MARIYAMA et UTSUNOMIYA, Kôgyô Kagaku Zosshi, 1957, 60, 1268-71.
- (378) LANGE et SCHWARTZ, Z. phys. Chem., 1927, 129, 111-
- (379) KOLTHOFF, Volumetric Analysis.

XIV.4) A B R E V I A T I O N S
=====



ABREVIATIONS

cm³ = centimètre cube.

ml = millilitre.

D = dosage.

D.E.P. = dosage au point début de précipitation extrapolé

dpAg = dosages par mesure des variations des concentrations
|Ag⁺|, par addition d'une prise d'essai de X⁻.

Eeq = potentiel au point équivalent.

E.S.P. = dosage par étude de l'évolution spontanée des potentiels sous l'influence de l'agitation.

Eo = potentiel dans une solution |Ag⁺| = 1.

i.g. = ion-gramme.

MD = dosage au maximum de la dérivée

md = dosage au minimum de l'inverse de la dérivée.

MED = dosage au maximum extrapolé de la dérivée.

med = dosage au minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée.

pAg = log |Ag⁺|.

P.E. = point équivalent.

P.E.R. = dosage au point équivalent repéré.

P_{XAg} = produit de solubilité de l'halogénure d'argent XAg.

y' = dérivée = E / Ag⁺ (mv/ion-gramme).

1/y' = inverse de la dérivée = ΔAg⁺ / ΔE (ion-gramme/mv).

μ = microgramme

XV°) INDEX ALPHABETIQUE
=====

ADSORPTION	P. 283.
--	(action antagoniste d'un même ion) P. 289.
--	(comparée des) anions P. 287-288.
--	(comparée des) anions et des cations. P. 288.
--	(comparée des) cations. P. 287.
--	(des) cations et le pH. P. 286.
--	(et) localisation du point isoelectrique. P. 289.
--	(sur les) protéines et le pH. P. 286.
--	secondaire. P. 314.
--	(et) solvant. P. 290.
--	(sur les parois des) vases de précipitation. P. 343.
COEFFICIENTS D'ACTIVITE	(et) force ionique. P. 49.
--	-- (et) mesure des potentiels P. 191.
--	-- (et) solvants. P. 51.
--	-- (et) température. P. 50.
COMPLEXES	(et) début de précipitation. P. 329.
--	(et) formation des précipités. P. 321 à 334.
--	: étude par la méthode de J. Lefebvre. P. 331.
--	(ou) associations en proportions variables. P. 332.
--	: quelques constantes d'équilibre. P. 333.
CONSTANTE de dissociation	P. 272.
--	diélectrique : action sur la double couche ionique. P. 291.
COURBES DE PRECIPITATION.	(influence de l')addition de NO_3K ou NO_3NH_4 , à concentrations élevées. P. 325.
--	-- début de la précipitation. P. 64-69-77-78-94-104-105-214-215- 235-272-406-409-411-412-413-416-418- 419-422-428-430-432-434-437-439-440- 441-442-444-453-454-456-458-461-463- 469-471-474-476-477-478-480-481-485- 486-491-510-519-531-537-554-577-581- 598-600-612-616-620-626-628-629.
--	-- (de) deux halogénures. Zone de tran- sition dans la courbe de précipita- tion. P. 586-600-612-613-616- 620-626-624.
--	-- dosage Cl^- aux grandes dilutions. P. 404-412.
--	-- dosage Cl^- par Ag^+ et dosage inverse. P. 395.
--	-- dosage I^- par Ag^+ et dosage inverse. P. 543-547.
--	-- EXPERIMENTALES. Dédoublément du point équivalent des iodures. P. 519-520-523-524-525-526-547-558 577-578-579-582-583-592-596-601-608- 611-620.

COURBES DE PRECIPITATION. (influence de la) durée de l'agitation. P. 435-443-509-553-558.

-- -- (influence de la) durée du repos. P. 435-443-509-521-553-558.

-- -- (influence de la) force ionique. P. 377.

-- -- (influence d'une) interruption momentanée d'un dosage sur la forme des courbes de précipitation. P. 510-513-524-606-611.

-- -- (matériel pour le tracé des courbes). P. 116).

-- -- (influence des) microvolumes sur les débuts de précipitation. P. 455-458-464-465.

-- -- (et) pH. P. 390-435-501-542-559-562-624.

-- -- EXPERIMENTALES. Dosage par E.S.P. P. 530.

-- -- EXPERIMENTALES et THEORIQUES (comparaison). P. 406-408-411-414-422-430-437-471-475-478-488-.

-- -- THEORIQUES (calcul des) P. 116.

-- -- THEORIQUES. Dosage $\text{Ag}^+ 10^{-4}$ N par $\text{Cl}^- 10^{-2}$ N. P. 215.

-- -- THEORIQUES. Dosage Cl^- par Ag^+ . P. 80.

-- -- THEORIQUES. Dosage $\text{Cl}^- 10^{-4}$ N par $\text{Ag}^+ 10^{-2}$ N. P. 213-214.

-- -- THEORIQUES. Dosage Cl^- , selon produit de solubilité. P. 409-412-418.

DEMI-PILE DE REFERENCE au calomel : potentiel et température (tableau). P. 60-61.

-- -- nécessité thermodynamique. P. 90.

-- -- potentiel : influence de la température. P. 31.

DILUTION (influence de la dilution sur les) courbes de précipitation). P. 80-81-82-83.

-- (effet de la dilution sur les) dosages par D.E.P. P. 89.

-- (effet de la dilution) équations de Zintl et Betz. P. 88.

DOSAGES (de) Ag^+ . P. 646.

-- ARGENTOPOTENTIOMETRIQUES. Principe thermodynamique. P. 17.

-- ARGENTOPOTENTIOMETRIQUES. Sensibilité des mesures et température. P. 28.

-- (en présence de) colloïdes protecteurs. P. 384.

-- comparaison des méthodes de dosages. P. 211-258-259.

-- (voir également les différents dosages expérimentaux. (par) D.E.P. Courbes expérimentales. P. 419-473-474-480-581-598-613-626-629-.

- DOSES (par) D.E.P. (aux) dilutions limites : courbe théorique : dosage Cl^- 10^{-5} N. P. 242.
- (par) D.E.P. (application aux) dilutions limites : étude théorique. P. 241.
- (par) D.E.P. Expérimental. P. 414-420-475-482-528-533-565-587-602-616-617-635.
- (en présence d'un) détergent. P. 192-385.
- (de) deux halogénures. $\text{Br}^- + \text{Cl}^-$ en solution $\text{SO}_4\text{H}_2\text{N}/10$. (conclusion sur ces dosages). P. 636.
- (de) deux halogénures : (aux) concentrations élevées. P. 114.
- (de) deux halogénures : concentrations limites théoriques. P. 104-108-109-110-111-112.
- (de) deux halogénures : équations de la précipitation. P. 96-97-99-100-101-103.
- (de) deux halogénures : erreurs dues à la formation de cristaux mixtes. P. 637.
- (de) deux halogénures $\text{I}^- + \text{Cl}^-$ en solutions pures. (conclusion sur ces dosages). P. 619.
- (de) deux halogénures : séparation préalable. P. 640.
- (de) deux halogénures (dans les) solvants hydro-organiques. P. 637.
- (par) dpAg : correction tenant compte de la dissociation de XAg. P. 251.
- (par) dpAg : courbes théoriques. P. 244.
- (par) dpAg : étude théorique. P. 245.
- (par) dpAg : graphique de $(1-n)=f(mv)$ P. 248.
- (par) dpAg : méthode graphique. P. 246.
- (par) dpAg : méthode mathématique. P. 246.
- (par) E.S.P. (étude évolution spontanée des potentiels après arrêt de l'agitation). P. 256.
- EXPERIMENTAUX. $|\text{Br}^-| = 1,11.10^{-3}$. P. 502-506.
- EXPERIMENTAUX. $|\text{Br}^-| = 2.10^{-3} + |\text{Cl}^-| = 2.10^{-3}$.
- EXPERIMENTAUX. $|\text{Cl}^-| = 1.10^{-5}$ P. 408.
- EXPERIMENTAUX. $|\text{Cl}^-| = 2.10^{-5}$ P. 410.
- EXPERIMENTAUX. $|\text{Cl}^-| = 4.10^{-5}$ P. 415.
- EXPERIMENTAUX. $|\text{Cl}^-| = 1.10^{-4}$ P. 421-427-435.
- EXPERIMENTAUX. $|\text{Cl}^-| = 6,66.10^{-3}$ N en solution pure; P. 362.
- EXPERIMENTAUX. Comparaison des différentes méthodes de dosage. P. 375-414-420-423-442-447-464-470-481-489-497-505-508-528-549-561-565-569-570-575-587-588-602-611-616-622-625-635-640-677 à 679. (voir également les différents dosages).
- EXPERIMENTAUX : dédoublement du point équivalent des iodures. P. 522.
- EXPERIMENTAUX (par) E.S.P. P. 553.
- EXPERIMENTAUX (des) iodures. (conclusions sur ces dosages). P. 563.
- EXPERIMENTAUX $|\text{I}^-| = 1.10^{-5}$. P. 531.
- EXPERIMENTAUX $|\text{I}^-| = 10^{-4}$ P. 529-551-559.

DOSAGES EXPERIMENTAUX $I^- = 1.10^{-3}$ P. 518-535.
 -- **EXPERIMENTAUX** $I^- = 6,6.10^{-3} + Cl^- = 6,6.10^{-4}$ P. 575.
 -- **EXPERIMENTAUX** $I^- = 6,6.10^{-3} + Cl^- = 6,6.10^{-3}$ P. 590.
 -- **EXPERIMENTAUX** $I^- = 6,6.10^{-3} + Cl^- = 6,7.10^{-2}$ P. 604.
 -- (par) MED (sur) microvalence P. 463.
 -- **EXPERIMENTAUX** (en) solvants hydroacétoniques. P. 476-482.
 -- **EXPERIMENTAUX** (en) solvants hydroalcooliques. P. 468.
 -- **EXPERIMENTAUX** (dans les) solvants hydroorganiques. P. 467.
 -- **EXPERIMENTAUX** : un halogénure. Conclusion générale. P. 567.
 -- **EXPERIMENTAUX** (dans des) volumes de 0,1 à 1 cm³. P. 448.
 -- (du) fluor (par argentopotentiométrie) P. 644.
 -- (des ions Cl^- aux) grandes dilutions. P. 404.
 -- (par) interpolation mathématique. P. 257.
 -- (au) maximum de la dérivée : MD. P. 219.
 -- (au) maximum de la dérivée : MD : courbe théorique, dosage $Cl^- 10^{-4}$ par $Ag^+ 10^{-2}$. P. 218.
 -- (au) maximum extrapolé de la dérivée : MED. P. 223.
 -- (au) maximum extrapolé de la dérivée : MED : courbe théorique dosage $Cl^- 10^{-4}$ par $Ag^+ 10^{-2}$ N. P. 221.
 -- (Les différentes) méthodes de dosages. P. 211.
 -- (au point équivalent par la) méthode graphique de Tubbs. P. 220.
 -- (au) minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée : med. P. 225.
 -- (au) minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée : med : concentration minima dosable ; calcul théorique. P. 228.
 -- (au) minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée : med : courbe théorique : dosage $Cl^- 10^{-4}$ par $Ag^+ 10^{-2}$ N. P. 221.
 -- (au) minimum extrapolé de l'inverse de la dérivée : med : courbe théorique. Dosage $Cl^- 10^{-4}$ N par $Ag^+ 10^{-2}$. P. 224.
 -- (par) pAg. P. 243.
 -- (par) retour avec un halogénure à XAg plus insoluble. P. 257.
 -- (sur) pente potentiométrique ou D.S.P. : étude théorique. P. 229.
 -- (au) point d'annulation de la dérivée seconde : courbe théorique. P. 222. Dosage $Cl^- 10^{-4}$ N par $Ag^+ 10^{-2}$ N. P. 222.
 -- (au) point extrapolé de début de précipitation : D.E.P. : courbe théorique : dosage $Cl^- 10^{-4}$ N par $Ag^+ 10^{-2}$ N. P. 235.
 -- (au) point extrapolé de début de précipitation : D.E.P. : étude théorique. P. 236.
 -- (par) potentiel équivalent expérimental : P.E.R. P. 216-414-420.
 -- (par) potentiel équivalent théorique : P.E.R. P. 216.
 -- (par) pX P. 243.
 -- (en) solutions tamponnées. P. 192.
 -- (par) substitution par un halogénure plus insoluble. P. 256.

- DOSAGES (traitement préalable des) solutions inconnues à titrer. P. 653
- volume de la solution à doser, et choix des techniques. P. 451.
 - X^- par Ag^+ , ou dosage inverse. P. 395-543-547.
- DOUBLE COUCHE IONIQUE. (étude de la) P. 172.
- -- -- (schéma) P. 171.
- ELECTRODE $Ag/AgCl$. P. 157.
- d'argent. P. 159.
 - d'argent. (potentiels de) et (action des agents tensioactifs sur l'). P. 193.
 - d'argent amalgamée. P. 159.
 - d'argent : adsorption des ions X^- sur l'électrode d'argent). P. 162.
 - d'argent. (adsorption sur l'). P. 166.
 - : (branchement de l') P. 159.
 - d'argent : (comportement aux) dilutions limites Ag^+ P. 186-406-407.
 - d'argent : (comportement aux) dilutions limites en présence d'un précipité XAg . P. 188.
 - d'argent : (comportement aux) dilutions limites X^- . P. 188.
 - d'argent : (dissolution de l') P. 169.
 - d'argent : échange ionique avec la solution. P. 166-188.
 - d'argent : (entretien de l') P. 161-à-165.
 - d'argent : (mise en) équilibre de l'. P. 164.
 - d'argent : (fabrication d'une) P. 160-161.
 - d'argent : (fidélité aux) grandes dilutions Ag^+ ou X^- de l'. P. 168-187.
 - d'argent (et) floculation de XAg colloïdal. P. 373-522.
 - d'argent : force ionique et potentiel de l'. P. 190
 - forme de l'. P. 159.
 - d'argent : (action de la) lumière. P. 193.
 - d'argent : (oscillations des potentiels de l') P. 168.
 - d'argent : oxydation par O_2 atmosphérique. P. 164-165.
 - (action de l') O_2 atmosphérique (sur le potentiel des électrodes). P. 169.
 - d'argent (et) pH. P. 184 à 189 - 192.
 - d'argent : (influence du) pH et (de l') oxygène atmosphérique sur l'. P. 192.
 - d'argent : (potentiel et atmosphère surmontant l'.)
 - P. 167.
 - d'argent : reproductibilité des potentiels. P. 162-166.
 - d'argent : Potentiels - (stabilité des potentiels donnés par l') P. 168-406.
 - d'argent : profondeur d'immersion. P. 160.
 - d'argent expérimentale : (réalisation d'une) P. 207.
 - d'argent : (action des) solutions acides (sur l') P. 169.
 - d'argent : (comportement dans les) solutions ne contenant pas d'ions Ag^+ . P. 168-406.

- ELECTRODE d'argent : structure superficielle. P. 188.
- d'argent : (les) systèmes oxydoréducteurs de l'eau (et l'). P. 184-195.
- d'argent : (influence d'un) traitement chimique. P. 165.
- d'argent : (influence d'un) traitement électrolytique. P. 165.
- d'argent : (influence d'un) traitement mécanique. P. 163-166-168.
- d'argent : (contact avec le) vase de titrage. P. 161.
- d'argent : (vitesse des réactions d'équilibre de l'). P. 162.
- d'argent : (vitesse de ternissement de l'). P. 162-542.
- échangeuses d'ions. P. 170.
- de platine (et) argentopotentiométrie. P. 155.
- de verre : (argentopotentiométrie avec l'). P. 170.
- (nature de l'). P. 155.
- (nature du solvant et potentiel d'). P. 193.
- paraffinée. P. 158.
- - Potentiels (stabilité des potentiels) et force ionique. P. 383.
- poudre (argentopotentiométrie) P. 170.
- (protection des électrodes par les ions du même métal). P. 169.
- (thermodynamique de l'). P. 28.
- EQUATION de Hahn et Klockmann. P. 124.
- de Lange et SCHWARTZ. P. 91.
- de Zintl et Betz. P. 84-85-88.
- fondamentale des titrages potentiométriques. P. 27.
- (de la) précipitation (un halogénure) P. 70-71-74-75-76-78.
- (permettant le calcul des) produits de solubilité. P. 123 à 149.
- ETAT COLLOIDAL. P. 273-281.
- --- : Action des non électrolytes sur la stabilité des suspensions colloïdales. P. 293.
- --- : Adsorbants et coagulation. P. 302.
- --- : Age des micelles et coagulation. P. 302.
- --- : Antagonisme des ions dans la coagulation. P. 299-300.
- --- : Coagulation en bandes de Liesegang. P. 297.
- --- : Coagulation et conductibilité. P. 303.
- --- : Coagulation mutuelle des suspensions colloïdales. P. 301.
- --- : Coagulation par les anions. P. 298.
- --- : Coagulation par les cations. P. 298.
- --- : (vitesse de) coagulation. P. 303-305.
- --- : (influence des) conditions initiales de la précipitation. P. 294.
- --- : (effet de) dilution sur les micelles. P. 283.
- --- : effet de parci dans la coagulation. P. 306.

ETAT COLLOIDAL	:	facteurs de la coagulation.	P. 298.
--	---	{ (formation des) micelles.	P. 279.
--	---	: (structure des) micelles.	P. 281.
--	---	: peptisation.	P. 307.
--	---	: (influence du) pH.	P. 394.
--	---	: (influence du) rapport pH/pAg.	P. 294.
--	---	: point équivalent et point isoélectrique :	
		ClAg.	P. 289-374.
--	---	: (influence des) polyélectrolytes colloïdaux.	P. 295.
--	---	: (facteur de) stabilité.	P. 290.
--	---	: température et stabilité des suspensions colloïdales.	P. 291.
--	---	: (agents) tensioactifs et coagulation.	P. 295-296-303.
--	---	: vieillissement.	P. 297.
--	---	: vieillissement spontané.	P. 306.
FORCE IONIQUE		(et) coefficients d'activité.	
		P. 49.	
--	---	(et) courbes expérimentales de précipitation.	P. 377-423-426.
--	---	(et) mesure des potentiels.	P. 190
ISOTHERMIE		(problème de).	P. 209.
JONCTION IONIQUE		{ (par) électrode de verre.	P. 201.
--	--	{ (les) modes de jonction.	P. 54-55.
--	--	{ (les) types de jonction.	P. 52-53.
NITRATE D'ARGENT	:	dissociation dans les solvants organiques.	P. 341.
--	--	: hydrolyse.	P. 336.
PONTS DE JONCTION	:	P. 198.	
--	--	(par gel de) agar-agar.	P. 202.
--	--	(et) conductibilité.	P. 200
--	--	(diamètre des)	P. 199.
--	--	(réalisation d'un)	P. 198-207.
POTENTIELS D'ELECTRODE	:	(effet de l'agitation sur les)	
		dosage des iodures.	P. 531.
--	--	(effet de l'agitation sur les)	
		P. 173 à 179.	
--	--	(et suspensions) colloïdales.	P. 200.
--	--	(stabilité des) et suspensions colloïdales.	P. 586.
--	--	d'argent (et) concentration Ag^+ (tableau)	P. 61.
--	--	(stabilité et) début de précipitation.	P. 557.
--	--	(étude) électrochimique.	P. 180
--	DE JONCTION	(étude du)	P. 196-202.
--	--	(valeurs) expérimentales.	P. 56-442.
--	--	d'argent (stabilité du) et floculation.	P. 372-401-522-529-599.

POTENTIEL D'ELECTRODE	(stabilité des) et force ionique.	P. 382.
--	--	(zone d') instabilité dans la précipitation des iodures. P. 548-553.
--	--	(stabilité des) et pH. P. 394-542-550.
--	--	(variation du) au point équivalent - équation de Lange et Schwartz. P. 91.
POTENTIEL DE JONCTION	: ponts salins.	P. 57.
POTENTIEL D'ELECTRODE	(et) produit de solubilité.	P. 33.
POTENTIEL DE JONCTION	: schéma.	P. 197.
--	--	(et) solvants hydro-organiques. P. 57.
POTENTIEL D'ELECTRODE	: (stabilité dans les) solvants hydro-organiques.	P. 471-478.
--	DE JONCTION	: (vitesse de) stabilisation. P. 201.
--	--	: (stabilité des) P. 199.
--	D'ELECTRODE	: (zone de) stabilité des courbes de précipitation. P. 413-420.
--	DE JONCTION	: théorie. P. 51.
POTENTIELS EQUIVALENTS	BrAg et la température.	P. 46.
--	--	ClAg et la température. P. 45.
--	--	IAg et la température. P. 47.
--	--	(et) produits de solubilité. P. 40-41.
--	--	(variation avec la) température. P. 42.
POTENTIOMETRE.		P. 204.
POTENTIOMETRIE	: circuit potentiométrique.	P. 204.
PRECIPITATION (et)	formation de complexes.	P. 322-334.
--	-	coprécipitation P. 307-310.
--	-	coprécipitation (influence de l'agitation). P. 309-554.
--	-	coprécipitation (précipités homogènes et hétérogènes. P. 308.
--	-	coprécipitation (influence de la vitesse de) mélange des réactifs. P. 309.
--	-	coprécipitation (et) rayons ioniques. P. 318.
--	-	cristaux mixtes P. 316.
--	-	cristaux mixtes - homogénéité et hétérogénéité du précipité. P. 321.
--	-	cristaux mixtes - parenté des différents XAg. P. 319.
--	(de)	deux halogénures-coprécipitation expérimentale P. 113-600.
--	(de)	deux halogénures, exemple théorique. P. 105-106-107.
--	(influence d'un)	deuxième halogénure. P. 536.
--	début de précipitation et concentrations initiales.	P. 104-106.
--	(étapes de la)	P. 268.
--	expérimentale (début de la)	P. 408-413-420-425-430-434-439-440-442-478-488-532.
--	(facteurs de la)	P. 346.

- PRECIPITATION - flocculation et stabilité des potentiels.
P. 372-401-522.
- (et) force ionique. P. 383.
 - - germe de cristallisation-pouvoir et vitesse de cristallisation. P. 273.
 - - germe de cristallisation-processus de formation. P. 277.
 - - nucléation dans les solvants organiques. P. 277.
 - (et pouvoir) oxydant de la solution. P. 335.
 - (et) pH. P. 542-563.
 - - postprécipitation. P. 315.
 - - pouvoir de cristallisation. P. 273.
 - (coexistence de) précipités de types différents. P. 383-505-507-634.
 - - vitesse de recristallisation (et) dispersion du précipité. P. 313.
 - - recristallisation (et) ruptures spontanées des réseaux cristallins. P. 314.
 - - recristallisation (et) solubilité. P. 312.
 - - recristallisation (et) température. P. 312.
 - - recristallisation (et) facteur temps. P. 312.
 - - redissolution et recristallisation. P. 280.
 - (dans les) solvants hydro-organiques. P. 471-478.
 - - vieillissement : (effet de la) filtration sur les solutions précipitantes. P. 279.
 - - vieillissement : (effet de) paroi sur les solutions précipitantes. P. 279.
 - - vitesse de cristallisation. P. 273.

- PRECIPITES.- produit de solubilité BrAg et température.
P. 36-37-35 bis.
- - produit de solubilité ClAg dans les solvants hydro-acétoniques. P. 481-488-492.
 - - produit de solubilité ClAg dans les solvants hydro-alcooliques. P. 471-492.
 - - produit de solubilité ClAg et température. P. 34-55-35bis.
 - - produit de solubilité et température. P. 343.
 - - produit de solubilité IAg et température. P. 38-39-35 bis.
 - - recristallisation. P. 311.
 - - recristallisation interne par agitation thermique. P. 314.
 - - solubilité (des) XAg (dans les) solvants hydro-organiques. P. 340.
 - - solubilité (des) XAg (dans les) solvants organiques. P. 337.
 - - solubilité : variation de la solubilité dans le temps. P. 280.
 - - vitesse de diffusion des ions X^- et Ag^+ dans les précipités XAg. P. 278-279-403.
 - - XAg non dissocié (solubilité) P. 273.
 - - XAg : lavage par les solvants purs. P. 341.
 - - XAg (et) solvants. P. 342.

SOLVANTS - constante diélectrique de solvants (utilisables en potentiométrie). Constante diélectrique. P. 292-293.

TECHNIQUE - P. 353.

- - agitateur expérimental (réalisation d'un) P. 207.
- - agitation (par) gaz neutre. P. 209.
- - agitation (dans les) microvolumes. P. 451-464.
- - calcul d'erreur. P. 372.
- - (intérêt du) calcul statistique dans les dosages argentopotentiométriques. P. 664.
- - cuve de titrage expérimentale. P. 207.
- - de mesure (les différentes techniques de) P. 211.
- - dessiccation des réactifs X alcalins et NC_3Ag . P. 650.
- - dosages avec Ag^+ précipitant formé électrolytiquement. P. 654.
- - eau bidistillée ; préparation et conservation. P. 649.
- - erreur (détermination graphique des limites de l') dans les dosages par extrapolation. P. 225.
- - établissement de la fiche technique. P. 361.
- - humidité des réactifs cristallisés ; test de Sorensen. P. 651.
- - montage titrimétrique. P. 205.
- - montage titrimétrique (pour les) microdosages. P. 448-450-451.
- - montage titrimétrique (pour les) microdosages : schéma. P. 449.
- - montage titrimétrique : schéma. P. 207.
- - pesées (et variations du) degré hygroscopique de l'air. P. 664.
- - pesées et (variations de la) pression atmosphérique. P. 663.
- - (préparation des) réactifs. P. 354.
- - (conservation des) solutions titrantes. P. 653.
- - (préparation des) solutions titrantes. P. 354-652.
- - (préparation des) solutions titrantes en solvants hydro-organiques. P. 470.
- - (stabilité des) solutions titrantes en solvants hydro-organiques. P. 471-478.
- - solutions titrantes (calcul des nouvelles) normalités avec la température. P. 355-661.
- - thermomètre (montage d'un). P. 208.
- - (instruments de) volumétrie. P. 355-455.
- - volumétrie avec les solvants hydro-organiques. P. 467-478.
- - (instruments de) volumétrie ; choix et utilisation. P. 655.
- - (instruments de) volumétrie, (phénomène de) drainage. P. 659.
- - (instruments de) volumétrie, entretien. P. 658.

DIPLOME
UNIVERSITAIRE
M. TH. DOYEN, Docteur en Sciences

Théorie et pratique du dosage des halogénures

"Cette thèse a pour but l'étude des facteurs qui conditionnent la précision et la sensibilité du dosage des halogénures selon la technique potentiométrique.

Ces facteurs sont, d'abord, la connaissance des principes théoriques qui ont permis de concevoir de tels dosages ; c'est ensuite une étude bibliographique des faits expérimentaux concernant l'argentométrie et la potentiométrie ; enfin c'est le respect de conditions expérimentales particulières.

Ces différents aspects de l'argentopotentiométrie ont été développés en différents chapitres :

La THERMODYNAMIQUE étant à la base de toutes les techniques potentiométriques, aucun dosage de ce type ne peut être correct si les conditions de température, de volume, de force ionique, de solvant, n'ont pas été convenablement choisies.

L'étude des courbes expérimentales de précipitation, ne peut être valablement abordée, avant l'établissement des COURBES THEORIQUES de précipitation : pour cela les équations théoriques qui permettent de les calculer, dans le cas de un ou de plusieurs halogénures présents dans la solution en titrage ont été établies ; l'influence de la dilution par la solution titrante, sur la précision des dosages est importante ; dans le cas de plusieurs halogénures, la concentration des plus solubles doit se trouver entre des limites initiales bien déterminées. Les formules qui permettent de déduire les produits de solubilité, à partir des courbes de précipitation correspondantes, ont été données.

La technique étant POTENTIOMETRIQUE, une étude des différentes électrodes possibles a été faite, avec mention de leur reproductibilité et de leur vitesse de stabilisation des potentiels mesurés. Puis, une étude a été faite de toutes les techniques potentiométriques possibles, qu'elles soient basées sur la détermination du potentiel équivalent, sur le début de précipitation, sur l'utilisation de la pente d'une courbe de précipitation au point équivalent d'un précipité de référence, sur les concentrations en ions argent de la solution mère du précipité, ou sur la substitution d'un halogénure plus insoluble, à l'halogénure initialement en titrage.

L'étude de la PRÉCIPITATION est une introduction nécessaire à celle des dosages expérimentaux : les nombreux faits rapportés dans la littérature ont permis de réunir une importante documentation sur la précipitation des halogénures d'argent, que ce soit au moment de la formation d'un précipité colloïdal, de la coagulation de celui-ci, de la recristallisation des précipités, ou concernant la formation des cristaux mixtes entre différents halogénures, ou la formation de complexes.

Les DOSAGES EXPERIMENTAUX ont été réalisés sur un ou deux halogénures : les conditions expérimentales, initialement choisies comme les plus simples possibles, ont dû être progressivement modifiées, comme les dosages étaient réalisés sur des solutions plus diluées ou sur des halogénures d'argent plus insolubles ; l'addition d'acide sulfurique ou de solvants organiques, le contrôle des temps d'agitation et de repos avant les mesures potentiométriques, sont des facteurs qui ont été étudiés dans le but d'obtenir des courbes expérimentales de précipitation superposables aux courbes théoriques calculables à partir des produits de solubilité correspondants.

Dans le cas des DOSAGES DE DEUX HALOGENURES, la présence d'acide sulfurique permet de régulariser fortement les courbes de précipitation, mais la précipitation de l'halogénure le plus soluble commence cependant dès le début de la précipitation du plus insoluble, dans le dosage bromure et chlorure.

Finalement cette thèse aura permis de définir les conditions de réalisation de bons dosages argentopotentiométriques tout en introduisant de nouvelles notions de physicochimie et de nouvelles techniques de dosages."

VU, le Doyen J. F. CIER

Le Recteur, Président du
Conseil dell'Université Louis

Le Président de la Thèse
Professeur BERGER
VU et permis d'imprimer
LYON, le 6 Décembre 1965

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..

... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

... ..
... ..
... ..

